



DISPOSITIFS MOLECULAIRES FONCTIONNELS A BASE ORGANOMETALLIQUE

Jennifer Shaw-Taberlet

► To cite this version:

Jennifer Shaw-Taberlet. DISPOSITIFS MOLECULAIRES FONCTIONNELS A BASE ORGANOMETALLIQUE. Material chemistry. Université Rennes 1, 2006. English. NNT: . tel-00116762

HAL Id: tel-00116762

<https://theses.hal.science/tel-00116762>

Submitted on 3 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée devant : **L'Université de Rennes 1**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Rennes 1**

Mention : **CHIMIE**

Par : **Jennifer SHAW-TABERLET**

U.M.R. 6226 (Université de Rennes 1)
Ecole doctorale Science de la Matière
U.F.R. Structure et Propriétés de la Matière (S.P.M.)

**DISPOSITIFS MOLECULAIRES FONCTIONNELS A BASE
ORGANOMETALLIQUE**

**FUNCTIONAL ORGANOMETALLIC MOLECULAR
ELECTRONIC DEVICES**

Soutenue le 29 Septembre 2006 devant la commission d'examen :

M. Didier Astruc	Professeur	Rapporteur
M. Jean-Pierre Launay	Professeur	Rapporteur
M. Daniel Touchard	Professeur	Examineur
M. Harald Stüger	Professeur	Examineur
M. Jean-René Hamon	Directeur de Recherche C.N.R.S.	Examineur
M. Claude Lapinte	Directeur de Recherche C.N.R.S.	Examineur

Acknowledgments.

In addition to the professional acknowledgements located at the ends of each chapter within this thesis, I would like to personally acknowledge those who have been instrumental in the successful completion of this PhD thesis. Firstly, I would like to thank my thesis advisors Dr.s Claude Lapinte and Jean-René Hamon whose dedication, brilliance and creativity have been pivotal to my success. I also consider myself quite lucky to have worked with Dr. Harald Stüger during very pleasant and productive research stays in Graz, Austria.

Furthermore, I am grateful to the other members of the labs, Drs : Fred de Montigny, Fred Paul, Gilles Argouarch, Safaa Ibn-Ghazala, Jean-Yves Thépot, Fred Justaud, Muriel Escadeillas and Gottfried Fürpass. The technical support and kindness of Marcus Braunwarth, Thomas Mitterfellner, Gwenaél Colombel, and Paul Hamon are gratefully acknowledged. The expertise and friendly tutelage of Dr.s Sourisak Sinbandhit and Thierry Roisnel has also greatly benefited me. I wish to thank Dr. Jean-Yves Saillard and Nathalie Celton for support from the école doctorale.

I am quite grateful to Pr. Daniel Touchard for his having served as president of the jury during my PhD defense and to the reporters, Pr.s Didier Astruc and Jean-Pierre Launay, for their favorable evaluations of this work.

I am grateful to Vincent Langlois for having been an ideal roommate and a true friend. Many thanks are due to Marie-Eve Rialland for her kindness, sensitivity and generosity. Special thanks are due to Mauricio Fuentealba for his kind friendship and interesting points of view on chemistry and life in general. I am also grateful to my buddies in the TGU for friendship and for letting me squat their cramped office downstairs, notably, Anne-Sophie Rodrigues, Evgueni Kirillov, Pascal Castro, Benoît Liegault, Abderramane Amgoune and Christophe Thomas.

Most of all, I want to thank my family, especially Nicolas, who has inspired the best in me during the happiest years of my life.

Note liminaire

Compte tenu de la nature internationale de cette thèse, l'auteur souhaite présenter son organisation quelque peu inusuelle en raison de l'emploi de deux langues pour la rédaction. Les résumés en anglais de chacun des quatre chapitres sont rassemblés en début du manuscrit. De plus, le lecteur trouvera en début de document les structures des composés synthétisés dans ce travail avec leur numérotation. Ensuite, chacun des chapitres est divisé en deux grandes sections. Une introduction, sous forme d'une analyse bibliographique, rédigée en français compose la première partie. La seconde partie de chaque chapitre est constituée d'une présentation et discussion des résultats obtenus au cours de ce travail, d'une conclusion, d'une partie expérimentale et des références bibliographiques. Ces sections sont rédigées en anglais sous la forme d'articles à soumettre pour publication dans des journaux à comité de lecture. Ce mémoire de thèse se termine par une conclusion générale rédigée en français.

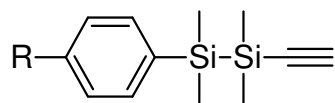
Prologue

Keeping in mind the international nature of this thesis, the author would like to present its organization, which some may find unexpected. English abstracts, one for each chapter, are found at the beginning of the text. In addition, the reader will find a legend of novel compounds and a list of abbreviations used at the beginning of the document. The table of contents follows and outlines each of the four chapters, which are divided into two large sections. The first part of each chapter, written in French, serves as a bibliographic introduction. The second section, written in English, provides the reader with the results and discussion, conclusions, experimental sections, and references. These sections are written in the style of a peer-reviewed journal article. A general conclusion, written in French, can be found at the end of the text.

Legend of compounds.

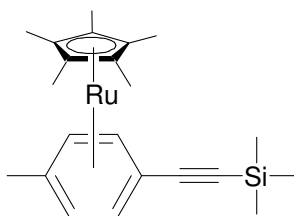
Chapter 1.

1.1, R=NMe₂; 1.2, R=CH₃; 1.3, R=H; 1.4, R=Br; 1.5, R=CF₃.

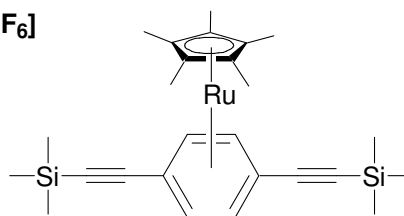


Chapter 2.

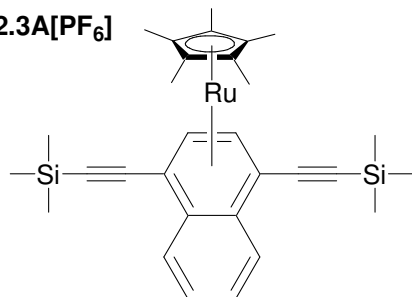
2.1[PF₆]



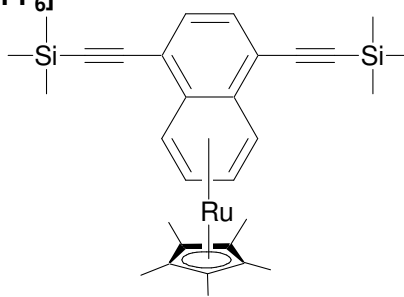
2.2[PF₆]



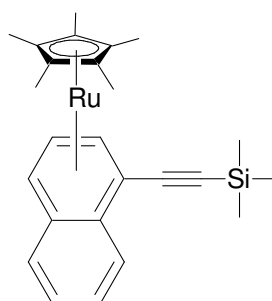
2.3A[PF₆]



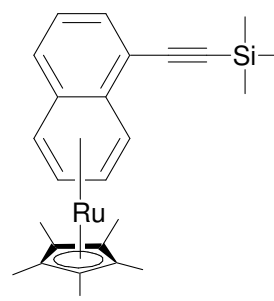
2.3B[PF₆]



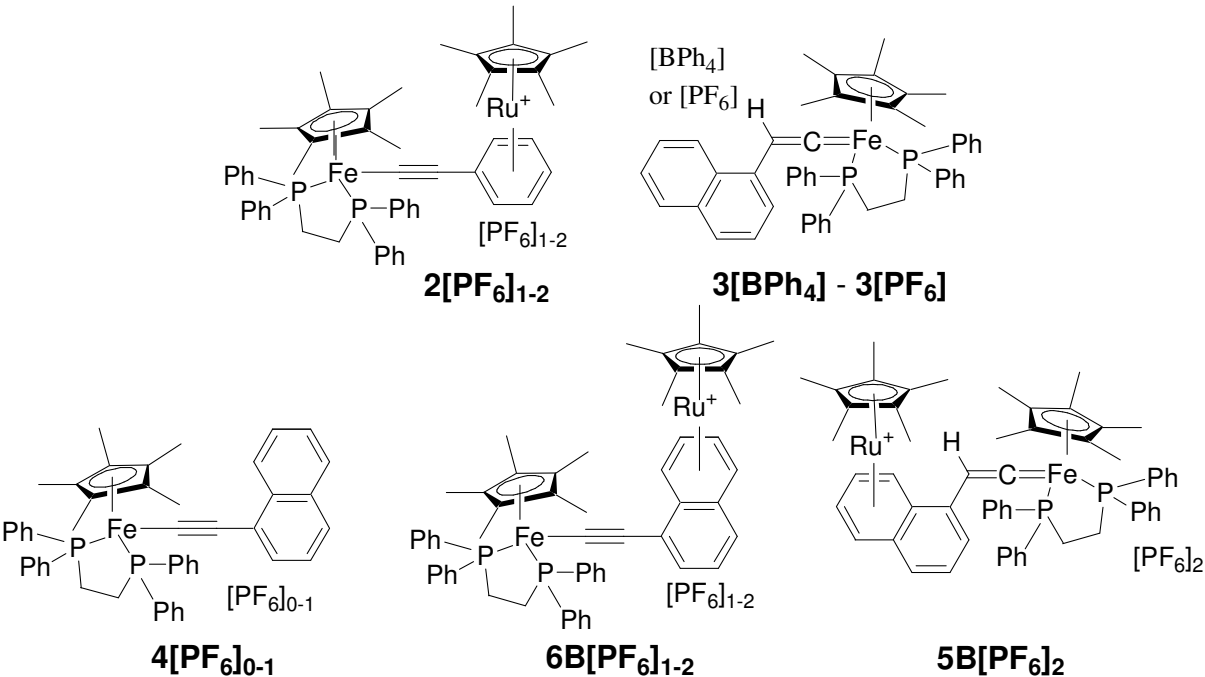
2.4A[PF₆]



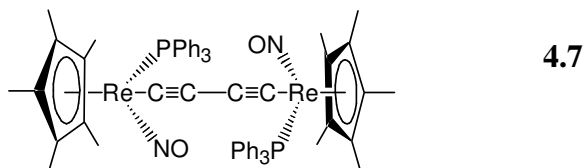
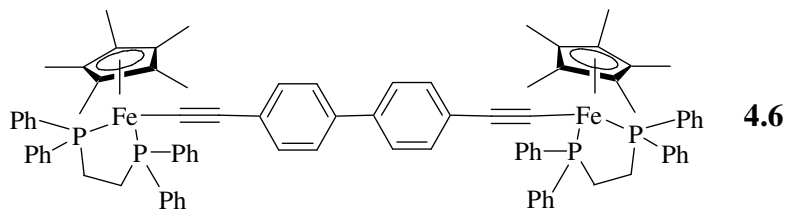
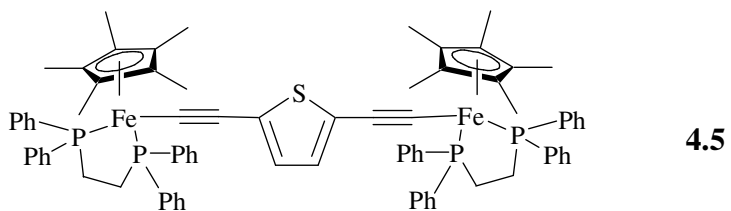
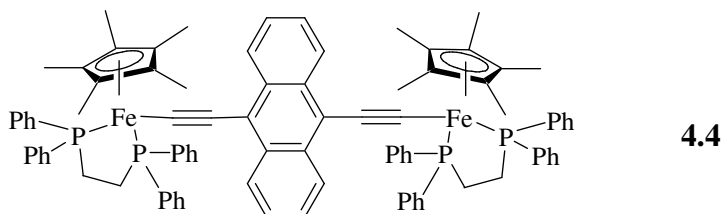
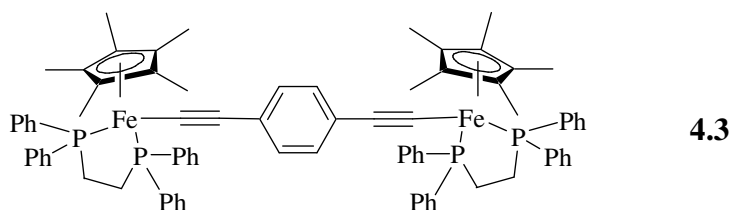
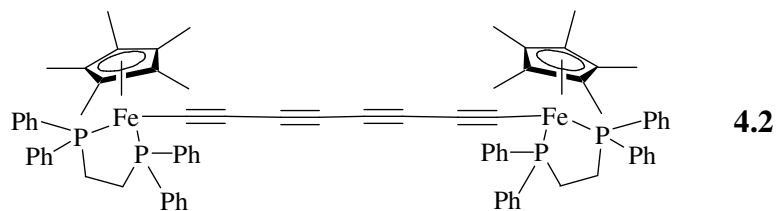
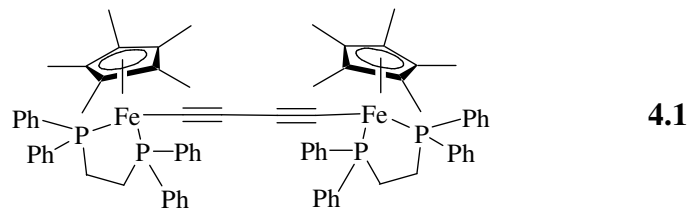
2.4B[PF₆]

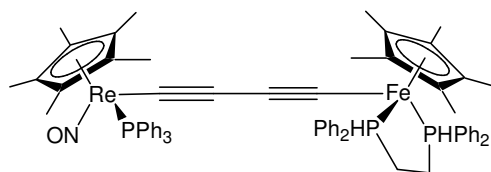


Chapter 3.

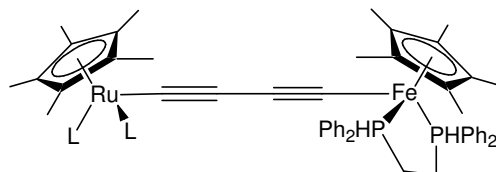


Chapter 4.

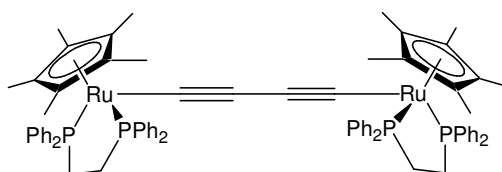




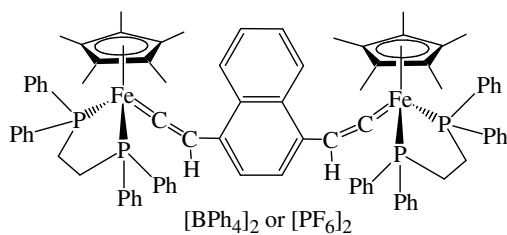
4.8



4.9

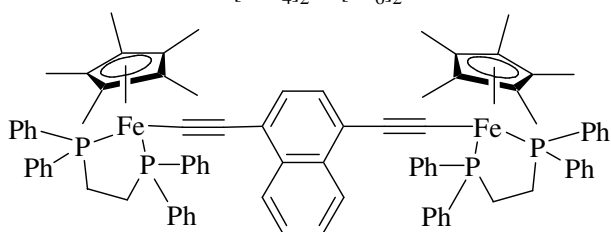


4.10

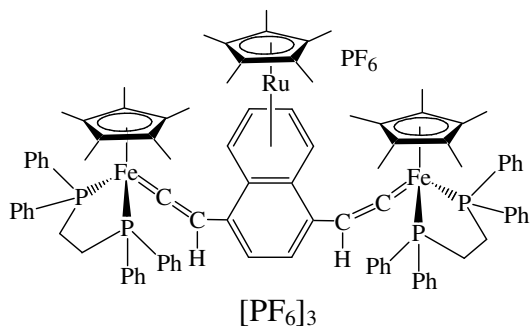


4.11[BPh₄]₂

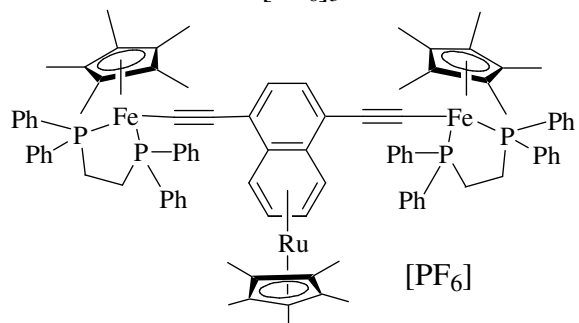
4.11[PF₆]₂



4.12



4.13B[PF₆]₃



4.14B[PF₆]

List of Abbreviations.

Ar	Aromatic group
abs coeff	absorption coefficient
Bu	butyl
comp	compound
Cp	cyclopentadienyl
Cp*	pentamethylcyclopentadienyl
cryst syst	crystal system
CV	cyclic voltamogram
Dcalcd	calculated density
DFT	density functional theory
DI	déplacement isomérique
d	doublet
dppe	diphenylphosphinoethane
ESI-HRMS	electrospray high resolution mass spectrometry
Et	ethyl
exp	exponential
ESR	electron spin paramagnetic resonance
F	Farraday constant
Fc	ferrocene
Fp	η^6 -CpFe(CO) ₂
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
Δg	ESR anisotropy
h	heptet
HOMO	highest occupied molecular orbital
IHR	inter-ring haptotropic rearrangement
IS	isomeric splitting
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVCT	intervalence charge transfer
J	coupling constant
Hz	hertz
K _c	comproportionation constant
K _{eq}	equilibrium constant
L	ligand
LMCT	ligand to metal charge transfer
LUMO	lowest occupied molecular orbital
M	metal
MLCT	metal to ligand charge transfer
MV	mixed valence
NIR	Near infrared
NLO	nonlinear optics
nm	nanometers
NMR	Nuclear magnetic resonance
PIR	proche infrarouge
pka	negative the log of the ionization constant of an acid
ppm	parts per million
ONL	optique non linéaire

Ph	phenyl
q	quartet
QS	quadrupole separation
rflns	reflections
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique de l'électron
rxn	reaction
R	ideal gas constant
R _{M-M}	metal-metal distance
s	singlet
SOMO	singly occupied molecular orbital
SQ	séparation quadrupolaire
t	triplet
T	temperature
TCC	tricarbonyl chromium
THF	tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl group or tetramethylsilane
UV/vis	Ultraviolet/visible spectroscopy
V _{ab}	Couplage électronique
VC	voltammetrie cyclique
W	watts

Abstracts and Keywords.

Chapter 1.

1-Ethynyl-2-phenyltetramethyldisilanes $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X}$ [$\text{X} = \text{NMe}_2$ (**1.1**), Me (**1.2**), H (**1.3**), Br (**1.4**), CF_3 (**1.5**)] are accessible from $\text{ClSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, $\text{BrMgC}_6\text{H}_4\text{X}$ and $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ in a two step Grignard reaction. The crystal structure of **1.1** as determined by single crystal X-ray crystallography exhibits a nearly planar PhNMe_2 moiety and an unusual *gauche* array of the phenyl and the acetylene group with respect to rotation around the Si-Si-bond. Full geometry optimization (B3LYP/6-31+G**) of the gas phase structures of **1.1** and **1.3** affords minima for the *gauche* and the *trans* rotational isomers, both being very close in energy with a rotational barrier of only 3 – 5 kJ/mol. Experimental and calculated (time-dependent DFT B3LYP/TZVP) UV absorption data of **1.1** – **1.5** show pronounced electronic interactions of the $\text{HC}\equiv\text{C-}$ and the $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ π -systems with the central Si-Si bond.

Keywords: UV absorption spectra, disilanes, alkynes, hyperconjugation, DFT calculations

Chapter 2.

A family of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) sandwich complexes of 1- and 1,4-substituted phenyl and naphthyl systems are described along with the regioselectivities of the reactions under various conditions. Finally, the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile was found to act as a gate to the flow of π electrons between para-substituted termini. When it is complexed onto the phenyl or **A** naphthyl ring, the gate is closed. On the contrary, when it is complexed onto the **B** naphthyl ring, the gate is open.

Keywords: ruthenium, sandwich complexes, regioselectivity, molecular electronics

Chapter 3.

Regioselective complexation reactions of the organoiron acetylide derivatives $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-Ar}$ ($\text{Ar} = \text{phenyl, 1-naphthyl}$; $\text{dppe} = 1,2\text{-bis(diphenylphosphino)ethane}$) with $[(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ to afford heterobimetallic complexes formulated as $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\{(\eta^6\text{-Ar})\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]$, were achieved. In the case of the $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{II}}$ 1-naphthyl derivative, the $(\eta^5\text{-$

Cp^*Ru^+ arenophile was complexed both onto the substituted ring and free rings of the acetylide 1-naphthyl linker. The first redox-driven η^6 - η^6 inter-ring haptotropic migration of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ moiety was shown to occur. Crystal structures of all of the seven new iron acetylenes were resolved, including both haptotropomers of the naphthyl compound.

Keywords: iron, ruthenium, sandwich complexes, haptotropic migration, molecular electronics, arenophile, metal acetylide, cyclic voltammetry, Mossbauer, ESR, X-ray structure

Chapter 4.

The diorganoiron [$\{(\eta^2\text{-dpppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-CC-}\}_2(1,4\text{-naphthyl})$] (**4.12**) was synthesized in good yield in two steps via the vinylidene, and oxidation led to the mixed valence (MV) and iron(III)-iron(III) species in good to excellent yields. This exhaustive empirical study on the family of complexes **4.12**[PF_6] $_n$ ($n = 0, 1, 2$) includes a crystal structure for the case in which $n = 2$. This work clearly establishes good electronic and magnetic communication between the iron centers across the bis(ethynyl)naphthalene bridge. All empirical measurements of these naphthyl compounds reveal that their properties fall between those of known phenyl and anthracenyl derivatives. In some cases, the naphthyl derivative behaves as an average of the phenyl and anthracenyl complexes. For example, the comproportionation constant of the naphthyl species falls at the midpoint between those for the phenyl and anthracenyl compounds. The same is true for the UV absorption maxima in all three oxidation states ($\text{Fe}[\text{II}]\text{-Fe}[\text{II}]$, MV, and $\text{Fe}[\text{III}]\text{-Fe}[\text{III}]$). The large electronic (2043 cm^{-1}) and magnetic (-526 cm^{-1}) coupling constants were determined via NIR spectroscopy and SQUID magnetometry, respectively. As for the heterotrinnuclear species, the iron(II) acetylene, **4.14B**[PF_6] [$\{\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe-C}\equiv\text{C}\}_2\text{-(}\eta^6\text{-[1,4-naphthyl])RuCp}^*\text{] (PF}_6\text{)}$, [$\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{Fe} = \text{Fe}^{\text{II}}$] was prepared in high yields with an adapted, regioselective synthesis via the trinnuclear vinylidene. Complete characterization, including a crystal structure, of this sandwich complex reveals that the arenophile perturbs the organoiron ligand more in the bis(iron) than in the previously reported mono(iron) case.

Keywords: iron, ruthenium, metal acetylide, cyclic voltammetry, Mossbauer, magnetism, X-ray structure, electronic coupling, ESR, NIR, sandwich complexes, molecular electronics, naphthyl, arenophile, Curie Law

Table of Contents.

1. Synthesis and characterisation of alkynyl disilane ligands	
1.1 Introduction.....	1
1.1.1 Hyperconjugation in disilanes.....	2
1.1.2 Synthesis of organic, functionalized disilanes	6
1.1.3 Synthesis of organometallic disilanes incorporating Si-M bonds.	8
1.2 Results and discussion.....	10
1.2.1 Preparation.....	10
1.2.2 Characterization.....	11
1.2.3 Conclusions.....	21
1.2.4 Experimental Section.....	22
References.....	28
2. Mononuclear sandwich complexes of trimethylsilylethynylarenes incorporating the (η^5 -Cp*)Ru ⁺ arenophile	
2.1 Introduction.....	31
2.1.1 Sources of the arenophile, (η^5 -Cp*)Ru ⁺	31
2.1.2 Preparation of the sandwich complexes, [(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -arene)] ⁺	35
2.1.3 Chemio- and regioselectivity.....	41
2.1.4 Electrochemical properties	45
2.2 Results and discussion.....	48
2.2.1 Complexes of type: [(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -1-R,4-R'- benzene)][PF ₆]... ..	48
2.2.2 Complexes of type: [(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -1-R,4-R'-naphthalene)][PF ₆].	50
2.2.3 Characterization	53
2.2.4 Conclusions.....	59
2.2.5 Experimental Section	59
References.....	64
3. Stereoelectronic Effects of the Arenophile (η^5 -Cp*)Ru ⁺ in Electron Rich σ - Arylacetylide Iron Complexes Including Redox-Driven Haptotropic Rearrangement: an approach towards readable binary molecular memory components	
3.1 Introduction.....	67
3.1.1 Monoiron models of molecular wires.....	68
3.1.2 Inter-ring haptotropic rearrangements (IHR) of naphthyl.....	71
π complexes of the (η^5 -Cp*)Ru ⁺ fragment	
3.1.3 η^6 , η^6 -Inter-ring haptotropic rearrangements (IHR) of naphthyl... ..	72
π complexes of the tricarbonyl chromium fragment (TCC)	
3.1.4 η^2 , η^2 - Inter-ring haptotropic rearrangements (IHR) within	75
(η^2 -naphthalene)(PR ₃) ₂ Ni ⁰ complexes	
3.1.5 η^6 , η^6 -Inter-ring haptotropic rearrangements (IHR) within.....	77
molecular switches	
3.2 Results and discussion.....	80
3.2.1 Syntheses of mononuclear Fe(II) complexes.. ..	80
3.2.2 Syntheses of heterobinuclear Fe(II)/Ru(II) complexes.....	81

3.2.3	Syntheses of mono- et heterobinuclear Fe(III) complexes.....	84
3.2.4	Characterization.....	85
3.2.5	Conclusions.....	103
3.2.6	Experimental Section	104
	References.....	115
4.	Homobinuclear iron complexes and heterotrinuclear iron and ruthenium complexes incorporating the 1,4-diethynylnaphthalene bridging ligand in the (η^2 -dppe)(η^5 - Cp*)Fe series	
4.1	Introduction.....	120
4.1.1	Fundamental principles.....	121
4.1.2	Intervalence charge transfer within binuclear complexes..... in which M-L _{bridging} bonds are dative.	129
4.1.3	The role of the bridging ligand on transfer of charge and..... spin in binuclear type 3 and type 4 complexes	135
4.1.4	The role of the metal on transfer of charge and spin in..... binuclear type 5 complexes	140
4.2	Results and discussion.....	146
4.2.1	Syntheses of the bisiron (II) complexes.....	146
4.2.2	Syntheses of the heterotrinuclear Fe(II)/Fe(II)/Ru(II) complexes.....	147
4.2.3	Syntheses of the Fe(II)/Fe(III) and Fe(III)/Fe(III) complexes.....	149
4.2.4	Characterization.....	151
4.2.5	Conclusions.....	177
4.2.6	Experimental Section	180
	References.....	188
	General Conclusion	192

Chapitre 1

Synthèses et caractérisations de ligands alcynes disilylés

Chapter 1

Synthesis and characterization of alkynyl disilane ligands

1. Synthèses et caractérisations de ligands alcynes disilylés

1. Synthesis and characterization of alkynyl disilyl ligands

1.1 Introduction.

Les composés disilylés ont, depuis de nombreuses années, suscité beaucoup d'attention dans le domaine de la chimie des matériaux. L'étude des nouveaux composés disilylés décrits dans cette thèse consiste en l'élaboration du degré et de l'efficacité de la délocalisation des électrons entre des groupes donneurs et accepteurs à travers trois systèmes conjugués différents. Ces trois systèmes σ -liés incluent des fragments phényles *para*-substitués par des groupes donneurs et accepteurs, le segment disilylé $\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2$, et la fonction ethynyle (Figure 1.1.1). Ce travail s'insère dans le cadre du P.A.I. Amadeus 2004-20, en collaboration avec l'équipe du Prof. H. Stüger à l'Université Technique de Graz (Autriche), qui a pour objectif l'élaboration de fils moléculaires hybrides carbone – silicium – métaux de transition. Les synthons organiques préparés dans ce chapitre serviront ultérieurement à la synthèse de composés possédant une unité Si-Si insérée dans un chaînon carboné lié au greffon organométallique $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}]$ (dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane ; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) électro-actif et stable sous les états redox Fe^{II} et Fe^{III} . La présentation de notre travail est précédée d'une étude bibliographique incluant : (i) la transmission des effets donneurs et accepteurs organiques et organométalliques à travers un pont disilylé, (ii) les concepts les plus fondamentaux à la compréhension de l'hyperconjugaison dans les disilanes et (iii) les synthèses des composés incorporant cette unité disilane.

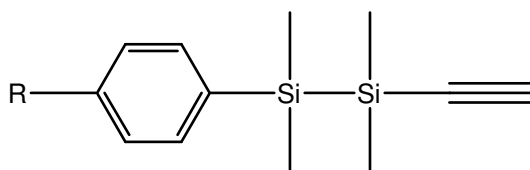


Figure 1.1.1. Structure générale de nouvelles alcynes vraies disilylés substitués par des groupes donneurs et accepteurs.

1.1.1 L'Hyperconjugaison des disilanes.

Il est bien connu que les disilanes ($-R_2Si-SiR_2-$) possèdent des propriétés intéressantes grâce à leur système σ -électronique Si-Si qui possède une HOMO haute en énergie et une LUMO basse en énergie.¹ Il est intéressant de noter que le niveau énergétique d'une orbitale Si-Si σ -liante est *supérieure* à celui d'une orbitale C=C π -liante. C'est pourquoi les électrons d'une telle orbitale sont délocalisés à travers un réseau polysilylé d'une manière comparable à la délocalisation des électrons π conjugués d'un système hydrocarboné. De plus, l'interaction forte entre un système σ -électronique Si-Si et un réseau π -conjugué donne naissance à la conjugaison σ - π .² Cette interaction intramoléculaire entre la liaison Si-Si et un système organique conjugué a pour effet le déplacement bathochrome des absorption UV/Vis des systèmes organiques non saturés, alors que ce n'est pas le cas avec les monosilanes correspondants. C'est pourquoi, la fonction disilane σ -conjuguée active dans la région UV et photoluminescente³⁻⁴ s'avère un chromophore intéressant.

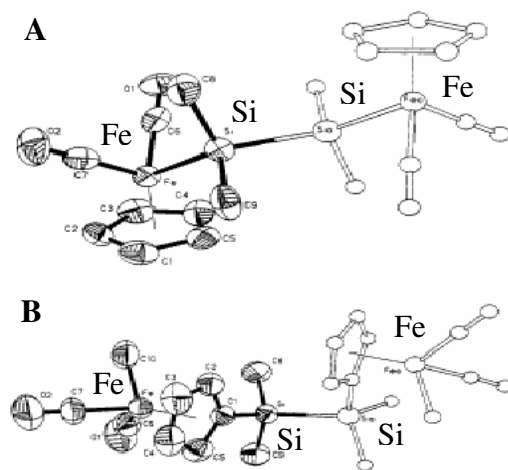


Figure 1.1.2. Structures radiocrystallographiques de complexes de type Fp_2 -disilyle.

Au début, ces interactions ont été rationalisées en termes d'hybridation $d-\pi^*$ dans l'état excité.⁵ Plus tard, l'importance de l'interaction dans l'état fondamental entre la liaison σ Si-Si et le système π a été reconnue.⁶ Par exemple, Pitt *et coll.* ont constaté que l'orbitale HOMO du phénylpentaméthyledisilane est une combinaison linéaire des orbitales σ de l'unité Si-Si et π du cycle C_6H_5 .⁷ Sakurai *et coll.* ont fourni des indications expérimentales du caractère σ -donneur de la liaison Si-Si dans le cadre d'une étude similaire.⁸ Une vingtaine

d'années plus tard, cette même équipe a fait la découverte que la conformation préférée dans l'état fondamental du phénylepentaméthyledisilane et de ses analogues est celle dans laquelle la liaison Si-Si est perpendiculaire au plan aromatique.⁹

Pannell *et coll.* ont synthétisé et mené une comparaison structurale de deux complexes organofers binucléaires disilylés dont les diagrammes ORTEP sont représentés sur la Figure 1.1.2.¹⁰ Dans le premier cas (**A**) les atomes de fer des entités $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2$ (Fp) sont σ -liés aux atomes de silicium. Dans le deuxième cas (**B**) les atomes de fer sont complexés pentahapto aux cycles cyclopentadiényles (Cp) substitués par un pont disilylé. Il existe deux caractéristiques importantes dans la compréhension de la nature de la complexation du groupement disilylé aux deux parties du système Fp, à savoir la longueur de la liaison Si-Si et la conformation autour de cette liaison. Tout d'abord, la longueur de la liaison Si-Si est significativement plus longue lorsque le fragment Si-Si connecte directement les deux atomes de fer (**A**) que lorsqu'il pont les deux cycles en C₅ (**B**). Ayant éliminé l'encombrement stérique comme explication possible, les auteurs ont attribué ce résultat à la transmission des propriétés électroniques entre les deux atomes de fer. De plus, les deux atomes de fer dans le premier cas adoptent une configuration *trans* par rapport à la liaison Si-Si, une conformation nécessaire pour la conjugaison, alors qu'ils adoptent une configuration gauche dans le deuxième cas (**B**).

Pour qu'un composé moléculaire soit actif en optique non linéaire (ONL), il est nécessaire que le donneur et l'accepteur soient connectés par un système π -conjugué. Les disilanes sont attractifs dans ce domaine de l'ONL, grâce à leur transparence. Les hyperpolarisabilités expérimentales, β , de plusieurs organodisilanes donneur/accepteur sont établis.¹¹ Mignani *et coll.* ont constaté que les valeurs de β augmentent avec des gains correspondants de transparence en allant d'un monosilane vers un trisilane (Figure 1.1.3).¹² Quelques années plus tard, Van Hutten *et coll.* ont mené des études sur des β de plusieurs silanes et disilanes analogues.¹³ Ils ont observé que β est plus important pour un disilane que

pour le monosilane correspondant. Ces résultats suggèrent que la séparation de charge est mieux réalisée pour les disilanes que pour les monosilanes.

Tableaux 1.1.1. Influence du nombre d'atomes de silicium pontants sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β .

composé	μ , D	λ_{\max} , nm (Σ)	B , 10^{-30} esu	B_{add} , 10^{-30} esu	B_{CT} , 10^{-30} esu
(a)	6 ± 0.5	320 (27 200)	16 ± 4	14 ± 4	0
(b)	7 ± 1	334 (25 680)	22 ± 5	16 ± 4	6 ± 4
(c)	6.8 ± 0.6	276 (36 600) 320, 385 (CT)	38 ± 4	16 ± 4	22 ± 4

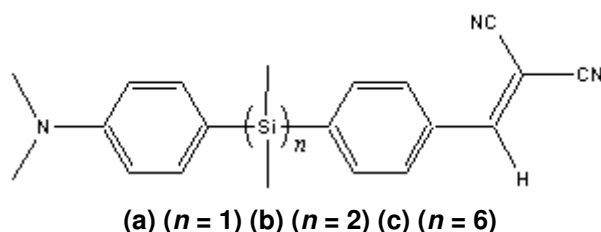


Figure 1.1.3 Influence du nombre d'atomes de silicium pontants sur le coefficient d'hyperpolarisabilité β pour des composés polysilanes porteurs de substituants donneurs/accepteurs.

Plus récemment, Yang, Flemming, *et coll.* ont étudié l'interaction forte $\sigma-\pi^*$ entre le motif 9-anthryl et la liaison Si-Si dans des disilanes anthracéniques (Figure 1.1.4).¹⁴ La fluorescence attribuée à la deuxième unité anthracénique subit un décalage bathochrome de plus de 6000 cm^{-1} par rapport à la première émission. La conjugaison est bien plus forte dans le cas du disilane que dans le cas du monosilane. De plus, la structure radiocristallographique met en évidence la disposition *trans* des groupes anthracényles qui est souvent observée dans les réseaux $\sigma-\pi$ conjugués.

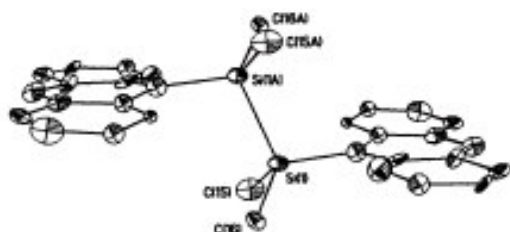


Figure 1.1.4. Structure radiocristallographique d'un composé *trans* bisanthracénique à pont disilyle.

A la même période, Grogger *et coll.* ont publié une étude sur les propriétés conductrices d'un disilane organométallique incorporant le greffon Fp.¹⁵ En outre, ce travail valide l'utilisation de complexes incorporant une liaison σ M-Si par rapport à l'utilisation de ferrocènes disilylés. La Figure 1.1.5 (a) démontre que ces derniers n'incorporent que des

interactions intramoléculaires donneur/accepteur négligeables. En d'autres termes, le spectre UV/Visible du complexe donneur/accepteur ferrocénique ressemble à la somme des spectres attribué aux deux fragments (donneur et accepteur). En revanche, le spectre du complexe à

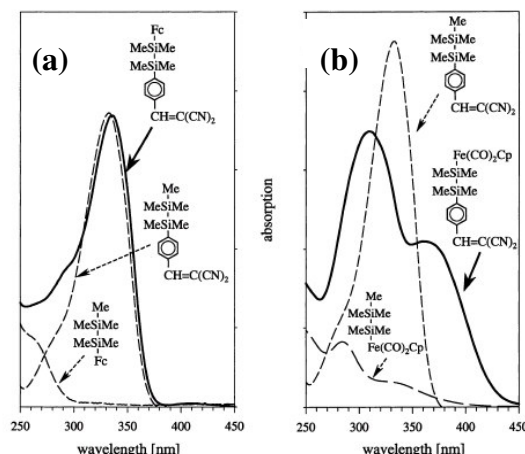


Figure 1.1.5. Spectres UV/Visibles illustrant l'efficacité de la conjugaison à travers deux disilanes organométalliques.

base de Fp [Figure 1.1.5(b)] incorpore un déplacement bathochrome de l'absorption $\pi - \pi^*$ du ligand dicyanure ainsi que l'apparition d'une nouvelle absorption à plus basse énergie. La structure radiocristallographique de ce dernier met en évidence une conformation *trans* à travers le fragment Fe-Si-Si-C, la géométrie optimale pour une conjugaison $\sigma - \pi$ efficace. Cette transmission des propriétés électroniques entre donneur et accepteur est également mise en évidence par un déplacement anodique de l'ordre de 0,120 V du potentiel redox du centre Fp par rapport au composé analogue sans accepteur. Ceci indique une forte communication entre le centre redox et l'accepteur à travers le ligand disilylé.

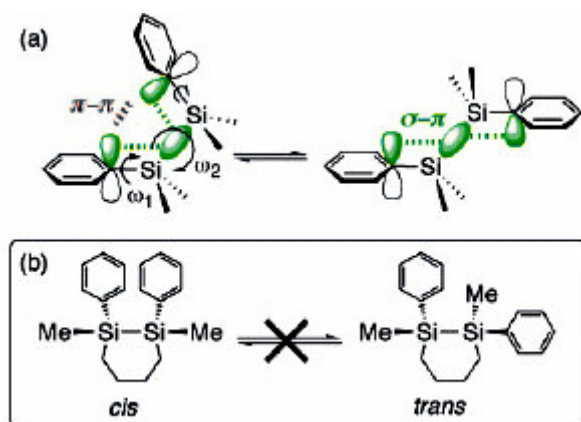


Figure 1.1.6 (a) Illustration orbitale des rotamères *cis*- et *trans*- disilylés incorporant de la conjugaison $\pi - \pi$ ou $\sigma - \pi$.
(b) Disilanes *cis*- et *trans*- conformationnellement contraint.

Tsuji *et coll.* ont préparé et étudié des disilanes cycliques dont la conformation *cis* ou *trans* est imposée et la rotation autour de la liaison Si-Si est rendue impossible (Figure

1.1.6).¹⁶ Les propriétés photophysiques, telles que l'absorption UV/Visible, le dichroïsme circulaire magnétique (MCD), et la photoluminescence, ont été modifiées et contrôlées au sein de ces composés cycliques. La figure 1.1.6 illustre la raison pour laquelle ces propriétés dépendent de la conformation.

1.1.2 Synthèses des disilanes organiques fonctionnalisés.

Les disilanes fonctionnalisés se prêtent aux synthèses par voies chimiques et électrochimiques. Les deux méthodes les plus employées sont, d'une part, le couplage des monosilanes fonctionnalisés, comme illustré sur la Figure 1.1.7 et, d'autre part, la substitution des groupes partants disilylés par des nucléophiles comme illustré sur la Figure 1.1.8.

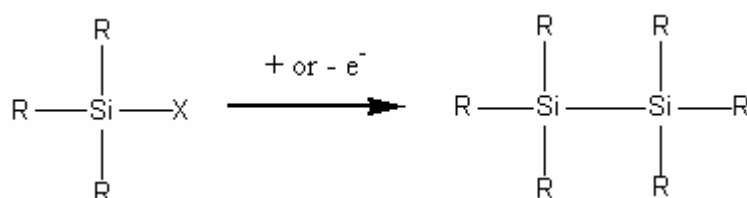


Figure 1.1.7.
Préparation des disilanes fonctionnalisés par homocouplage de monosilanes.

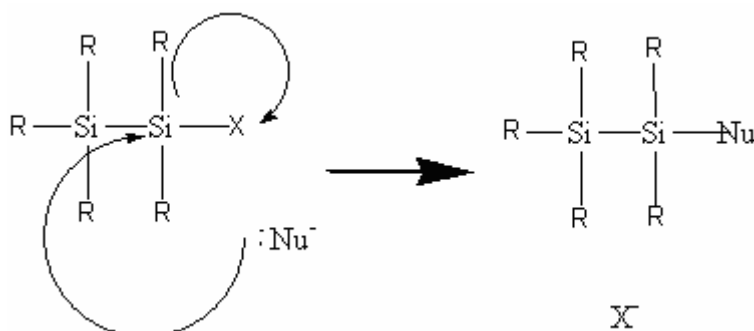


Figure 1.1.8.
Préparation des disilanes fonctionnalisés par réactions de substitution nucléophile.

Un exemple du premier mode opératoire (Figure 1.1.7) est donné par le travail publié en 1989 par Kobayashi *et coll.* Il s'agit de la synthèse du $\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Ph}$ à partir du monohydrosilane, PhMe_2SiH , en présence d'un catalyseur, $\text{Et}_2\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2$, et du PMe_3 .¹⁷ Cette manipulation a comme inconvénients son bas rendement (23%) ainsi que le prix élevé de son catalyseur.

Par la suite, Kunai *et coll.* ont décrit une oxydation électrolytique du diméthylphénylsilane en présence du chlorure de cuivre(I) ou (II).¹⁸ Cette réaction génère du chlorodiméthylphénylsilane (ou fluorodiméthylphénylsilane en présence du BF_4^-) avec des rendements au dessus de 90%. Ensuite, le 1,2-diphényltetraméthyldisilane est obtenu

électrochimiquement par l'homocouplage de cette intermédiaire (48%). Ils ont augmenté ce rendement moyen en profitant de l'électrolyse couplée de méthylediphénylsilane à l'anode et de chlorométhylediphénylsilane à la cathode (64%). Le produit ainsi obtenu est le 1,2-diméthyletetraphénylledisilane.

Les homocouplages des monosilanes incorporant un groupe partant conduisent à des produits divers. Par exemple, en 1994, Hengge *et coll.* ont breveté une voie menant à la synthèse électrochimique des disilanes, polysilanes, cyclosilanes et oligosilanes.¹⁹ Il s'agit d'une réduction du chlorosilane sur électrode de platine ou palladium. En outre, Ikenaga *et coll.* ont décrit le mode opératoire qui conduit aux disilanes symétriques trifonctionnalisés du type $X_1X_2X_3Si-SiX_1X_2X_3$ (X = alkyle C1– 20, alcenyle, alcynyle C2 – 20, où aryle C6– 20).²⁰ Leur mode opératoire consiste en la formation d'un intermédiaire du type $X_1X_2X_3Si-SnR_3$. En présence du butyle lithium, ce produit réactif subit un homocouplage qui conduit au disilane symétrique (86%).

La voie électrochimique menant aux disilanes fonctionnalisés a récemment suscité un regain d'intérêt. En effet cette année, une synthèse améliorée des disilanes bifonctionnelles symétriques du type XR_2SiSiR_2X (X = OMe, H; R = Me, Ph, H) a été décrite par Grogger *et col.*²¹ Il s'agit de l'électrolyse puis de l'homocouplage des chlorosilanes correspondants (XR_2SiCl).

Il y a aussi plusieurs exemples de fonctionnalisation des disilanes par la voie illustrée sur la figure 1.1.8. Par exemple, Schenzel *et coll.* ont décrit les synthèses des di- et tri-silanes de type: $(Cp_2SiMe)_2$, $(CpSiMe_2)_2$ et $Cp_2Si(SiMe_3)_2$.²² En 1993, Hissink *et coll.* ont mis au point des synthèses à coût plus modique de la famille disilylée $(p-RC_6H_4)SiMe_2SiMe_2(p-C_6H_4SO_2R')$ (R = Me_2N , R' = Ph; R = Me_2N , MeS, ou MeO, R' = Bu).^{11e} Il s'agit de la réaction entre le magnésien de $(p-RC_6H_4)SiMe_2SiMe_2(p-C_6H_4Br)$ et FSO_2R' . Par ailleurs, des disilanes de type $RMeClSiSiMeCl_2$ (R = Ph), $RMeClSiSiRMeCl$ (R = *i*-Pr, Ph), et $R_2MeSiSiRMeCl$ (R = *i*-Bu) ont été préparés avec des bons rendements à partir de

$\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ et RMgCl .²³ Plus récemment, la réaction de grignard adaptée aux disilanes a encore fait l'objet d'une étude synthétique.²⁴ La transformation du 1,1,2,2-tetrachlorodimethyldisilane en présence de réactifs de grignards oléfiniques protégés par le groupement diéthylamino conduit aux disilanes du type $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{R}_x\text{Cl}_{4-x}$. Ces produits peuvent incorporer entre un et quatre substituants oléfiniques ($\text{R}=\text{vinyle}$, allyle , ethynyle) qui se prêtent à l'hydroboration.

La synthèse des disilanes 1,2- fonctionnalisés se fait facilement à partir des disilanes incorporants des groupes partants sur chaque atome de silicium. C'est pourquoi le dichlorotetraméthyldisilane, un produit relativement facile à préparer, s'avère intéressant. La méthode de Kumada permet la synthèse des disilanes substitués via la protonation de l'hexaméthyldisilane avec de l'acide sulfurique suivie de la chloration en présence du NH_4Cl sec.²⁵ Par contre, la purification par distillation du dichlorotetraméthyldisilane obtenue par cette voie est dangereuse, car le produit brut contient des quantités significatives de sulfates silylés ou d'acide sulfurique dissous.²⁶ Il s'en suit un dégagement de chaleur ainsi qu'une évolution du dioxyde de soufre, ce qui augmente le risque d'explosion lors de la distillation.

1.1.3 Les synthèses des disilanes organométalliques incorporant des liaisons Si-M.

A partir des 1,2-hydrodisilanes ou des 1,2-dichlorodisilanes, des complexes disilylés incorporant une liaison Si-M ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Mo}, \text{W}$) ont été préparés par diverses équipes. Quelques études sur ces complexes sont décrites dans la section 1.1.1. D'autres complexes et leurs synthèses sont décrites dans la suite de ce chapitre.

Malisch et coll. Ont utilisé les sels organométalliques de formule générale : $\text{M}[\text{M}'(\text{L})(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{PMe}_3$, rien ; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$). Ces complexes anioniques réagissent avec le $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ en l'absence de lumière formant ainsi les métallopentachlorodisilanes, De formule générale, $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{OC})_2\text{LMSiCl}_2\text{SiCl}_3$, ces produits sont ensuite transformés en analogues pentahydrido en présence de LiAlH_4 .^{27, 28}

Par ailleurs, Pannell et coll. ont préparé des dérivés disilylés binucléaires de Fp (Fp-SiMe₂SiMe₂-Fp) et de Fc {[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$]₂SiMe₂SiMe₂ (Fc-SiMe₂SiMe₂-Fc)}, ainsi que le produit croisé Fp-SiMe₂SiMe₂-Fc.²⁹ En outre, Karch *et coll.* ont montré que les complexes disilylés de type, LnM(H)-SiR₂SiR₂H, (R = Me, Ph) sont obtenus *via* une addition oxydante à partir du HR₂Si₂R₂H par voie photochimique avec (MeCp)Mn(CO)₃ ou par l'échange de ligands à partir du (MeCp)Mn(CO)₂(THF), Cp(CO)₂Re(THF) ou encore (CO)₃(PPh₃)Fe(H)SiMe₃.³⁰ En jouant sur la stœchiométrie et la température, les auteurs ont également pu accéder aux complexes binucléaires, tels que le [(MeCp)(CO)₂Mn(H)SiR₂]₂.

The present contribution describes the synthesis and characterization of several previously unknown conjugated disilanes of the general type shown in Figure 1.2.1. NMR and UV/vis spectroscopic data are used together with the results of an X-ray crystal structure determination of **1.1** to study the degree of electronic delocalization in **1.1** – **1.5** and to detect possible interactions of the phenyl and acetylene π -systems via the silicon-silicon bond. Furthermore, experimental data are rationalized by DFT calculations on two such compounds, **1.1** and **1.3**.

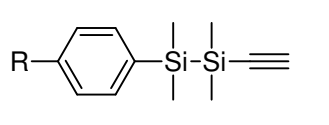
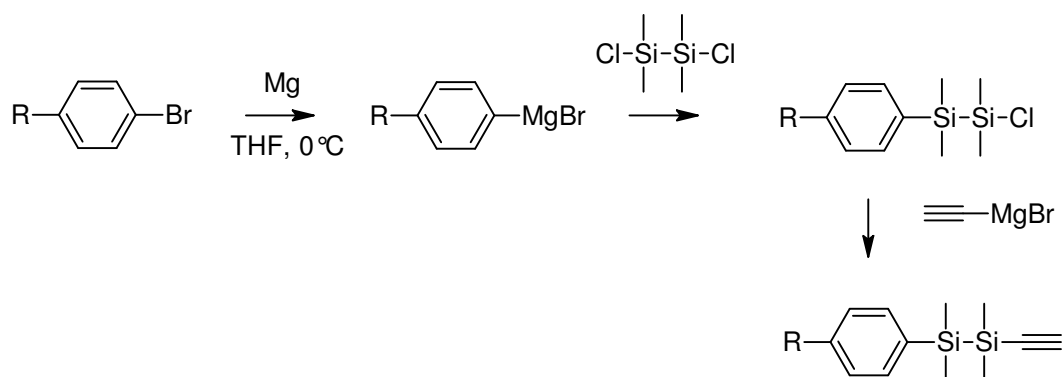


Figure 1.2.1. Legend for the family of disilyl acetylenes discussed herein: **1.1**, R=NMe₂; **1.2**, R=CH₃; **1.3**, R=H; **1.4**, R=Br; **1.5**, R=CF₃.

1.2. Results and Discussion.

1.2.1. Preparation.

Scheme 1.2.1. Three step reaction sequence yielding a variety of 1-acetyl, 2- (*p*-substituted phenyl) tetramethyldisilanes.



Novel disilanyl acetylides **1.1**, **1.2**, **1.4** and **1.5** were synthesized in three steps from tetramethyldichlorodisilane via well known methods, adapted to each reaction.³¹ The general procedure is illustrated in Scheme 1.2.1. The first step involves the *in situ* formation of the para substituted phenyl grignard reagent, which displaces a chlorine atom in ClSiMe₂SiMe₂Cl by nucleophilic substitution. The resulting chlorosilane intermediates were partially characterized, the corresponding data can be found in the experimental section. The second chlorine atom of these intermediates was then displaced by ethynyl magnesium bromide.

The yields after purification were moderate to good. For liquid compounds **1.2**, **1.4** and **1.5**, the workup consisted of extraction of the crude mixture with pentane, followed by distillation and gave the desired product at a spectroscopic purity level. The Me₂N-derivative **1.1**, a salt-like white solid at room temperature, was crystallized from a concentrated pentane solution at –40°C after distillation. The clear, colorless crystals obtained were stored at –70°C due to their tendency to change color to brown upon standing at room temperature. It is interesting to note that such color changes were not accompanied by changes in the spectroscopic data. Generally all products were characterized by standard spectroscopic techniques (²⁹Si-, ¹³C- and ¹H-NMR, IR, HRMS). The results (compare experimental section) agree well with the proposed structures in all cases.

1.2.2. Characterisation.

NMR Spectroscopy. Only weak electronic effects of the substituents attached to the aromatic ring are apparent in the ²⁹Si-NMR spectra. Compounds **1.1** – **1.5**, for instance, exhibit ²⁹Si chemical shift values for the silicon atom α to the phenyl ring within the close range of only 2 ppm. The same is true for the ¹³C chemical shifts of the acetylene carbons, which are nearly unaffected by the presence of electron withdrawing or electron donating substituents attached to the phenyl ring. Substituent effects as expected for *p*-disubstituted benzene derivatives, however, are found for the ¹³C resonance lines of the aromatic carbon atoms. A simple empirical method based on substituent increments Z_i can be used to predict benzene ring ¹³C shifts according to Equations 1.2.1 and 1.2.2.

These shift increments do not take interactions *between* multiple phenyl substituents into account. Deviation of experimental and predicted values, therefore, are to be expected, if substituents show interactions like strong resonance or inductive effects of opposite signs. Experimental and predicted ¹³C chemical shift values of the aromatic carbons in **1.1** – **1.5** are collected in Table 1.2.1. Excellent correlation between experimental and calculated values is observed for the weakly donating methyl group (maximum deviation, 1 ppm). This indicates

that the p-disilanyl substituent doesn't significantly perturb the tolyl fragment. Somewhat larger deviations are observed between experimental and predicted chemical shifts for C₁ of the stronger donor, NMe₂ (3.6 ppm), as well as the acceptor CF₃ (2.2 ppm). Deviations for C₄ are also observed for the bromo substituted compound (2.7 ppm) and CF₃ (4.0 ppm). It is interesting that these substituent effects are most evident on carbons 1 and/or 4 of the ring, whereas C₂ and C₃ display near perfect correlation for all compounds. The NMR data obtained for **1.1** – **1.5**, thus, do not provide conclusive evidence as to significant substituent interactions across the phenyl ring.

Equation 1.2.1. Prediction of monosubstituted benzene ring ¹³C shifts.

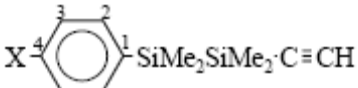
$$Z_i = \delta_{i(C_6H_5X)} - 128.5 \text{ (ppm)}$$

Equation 1.2.2. Prediction of polysubstituted benzene ring ¹³C shifts.

$$\delta_{i(C_6H_{6-n}X_n)} = 128.5 + \sum Z_i \text{ (ppm)}$$

Table 1.2.1. Experimental and calculated ¹³C chemical shifts of **1.1-1.5**.^{a,b}

X	δC_1		δC_2		δC_3		δC_4	
	exp. ^a	calc. ^b	exp. ^a	calc. ^b	exp. ^a	calc. ^b	exp. ^a	calc. ^b
-H ^c	138.0		134.0		128.0		128.9	
-NMe ₂	122.6	126.2	135.1	134.2	112.2	113.1	150.9	150.0
-CH ₃	134.2	135.0	134.1	134.7	128.8	127.8	138.6	138.2
-Br	136.9	136.5	135.5	135.5	131.0	130.9	125.7	123.0
-CF ₃	143.5	141.3	134.3	134.3	124.8	124.8	127.2	131.2

^aThe numbering scheme: 

^bZ_i values obtained from ref. 31b.

Molecular Structure of 1.1. The molecular structure of **1.1** was determined by X-ray crystallography on a monocrystal. The data are summarized along with theoretical calculations in Table 1.2.2. An ORTEP diagram can be found in Figure 1.2.2, and data

collection and refinement parameters are listed in the experimental section in Table 1.2.4. With a sum of the C-N-C angles being 359.8° the dimethylamino moiety is nearly perfectly planar. Furthermore, this substituent crystallizes nearly coplanar to the phenyl ring as shown by the C2-N3-C4-C5 dihedral angle of 178.2° . The N3-C4 bond with a bond length of 1.375 Å is significantly shorter than the C1-N3 and C2-N3 single bonds (1.442 and 1.444 Å). Both facts indicate a strong degree of resonance delocalization from the nitrogen lone pair across the aromatic ring. Accordingly we observe some quasi-quinoidal character of the phenyl ring as evidenced by slightly shortened C5-C6 and C7-C8 bond lengths, although the difference is not large enough to allow more definite conclusions.

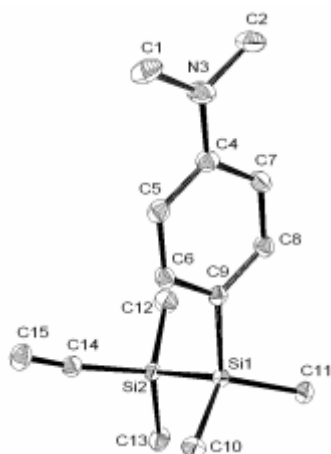


Figure 1.2.2. ORTEP drawing and numbering scheme of **1.1** (view normal to 010 plane). Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Si-Si and Si-C bond lengths measure at the expected values for single bonds. The geometry around the silicon atoms is approximately tetrahedral. Interestingly, the bond angle formed between the ethynyl triple bond and Si2 deviates from linearity (172.20°), which could be rationalized by hyperconjugational σ - π interactions within the $\text{C}\equiv\text{C}$ -Si-Si moiety of **1.1**. In a similar fashion the phenyl plane is bent towards to the Si1-Si2 σ bond as evidenced by the $\text{C}_{\text{Ph centroid}}$ -C9-Si1 bond angle of 176.90° . Such bending allows increased σ - π orbital overlap.

Compound **1.1** exhibits an unusual *gauche*-array of the phenyl relative to the acetylene group ($\text{C9-Si1-Si2-C14} = 66.9^\circ$) with a torsion angle C8-C9-Si1-Si2 of 97.14° between the phenyl plane and the Si-Si bond. The roughly perpendicular arrangement of the plane of the phenyl ring relative to the Si-Si bond allows effective overlap for σ - π conjugation between

these groups. However, the *gauche* conformation doesn't allow conjugation of the acetylene group with the phenyl one across the disilane. Nevertheless, theoretical calculations (see below) suggest that this conformation could be favored due to packing, rather than electronic effects.

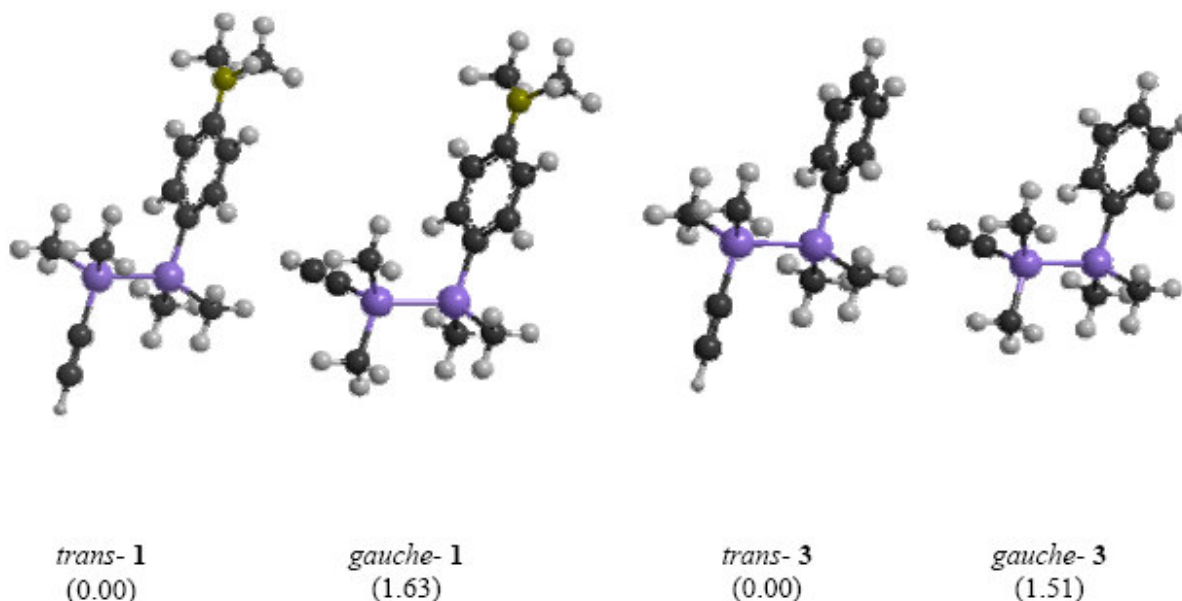
Table 1.2.2. Experimental and calculated bond lengths, angles and torsion angles for *gauche*-**1.1**.

Bond length [Å]	exp.	calc.	Bond angle [°]	exp.	calc.
Si1-Si2	2.3364(4)	2.3748	C1-N3-C2	119.22(10)	117.0
Si1-C9	1.8702(10)	1.8879	C1-N3-C4	120.24(10)	119.1
Si2-C14	1.8498(11)	1.8527	C2-N3-C4	120.37(10)	119.0
Si-C _{methyl} (mean)	1.871		Si2-C14-C15	172.20(11)	178.8
C14-C15	1.1910(16)	1.2186	C _{Ph centroid} -C9-Si1	176.90	179.1
C4-C5	1.4083(15)	1.4154			
C5-C6	1.3839(15)	1.3925	Torsion angle [°]		
C6-C9	1.4000(14)	1.4087	C2-N3-C4-C7	1.14	13.3
C9-C8	1.4011(14)	1.4070	C1-N3-C4-C5	6.60	-12.8
C8-C7	1.3858(15)	1.3941	C9-Si1-Si2-C14	-66.92	-71.7
C7-C4	1.4075(15)	1.4143	C8-C9-Si1-Si2	-97.14	-107.3
C1-N3	1.4423(15)	1.4553	C6-C9-Si1-Si2	79.24	72.1
C2-N3	1.4441(15)	1.4552			
N3-C4	1.3754(14)	1.3925			

Theoretical Investigations. Indeed, full geometrical optimization (B3LYP/6-31+G**) of the gas phase molecular structures of **1.1** and **1.3** affords two minima very close in energy for both structures, which can be considered as rotational isomers with respect to rotation around the silicon-silicon bond. The calculated structures for **1.1** and **1.3** are illustrated in Figure 1.2.3. In both cases the *gauche* isomer is slightly less stable than the *trans* isomer with an energy difference of 1.63 kJ/mol for **1.1** and 1.51 kJ/mol for **1.3**, respectively. In order to estimate the rotational barrier between the two conformers, a series of calculations has been performed for **1.1**, in which the C_{sp}-Si-Si-C_{sp2} dihedral angle α was varied from 0 to 180° (see Figure 1.2.4). Minima were found at $\alpha = -178.9^\circ$ (*trans*) and 71.7° (*gauche*) with rotational barriers of 3 kJ/mol for *trans* \rightarrow *gauche* and 5 kJ/mol for *gauche* \rightarrow *trans*. The small rotational barrier and the negligible energy difference between the *gauche* and the *trans* form

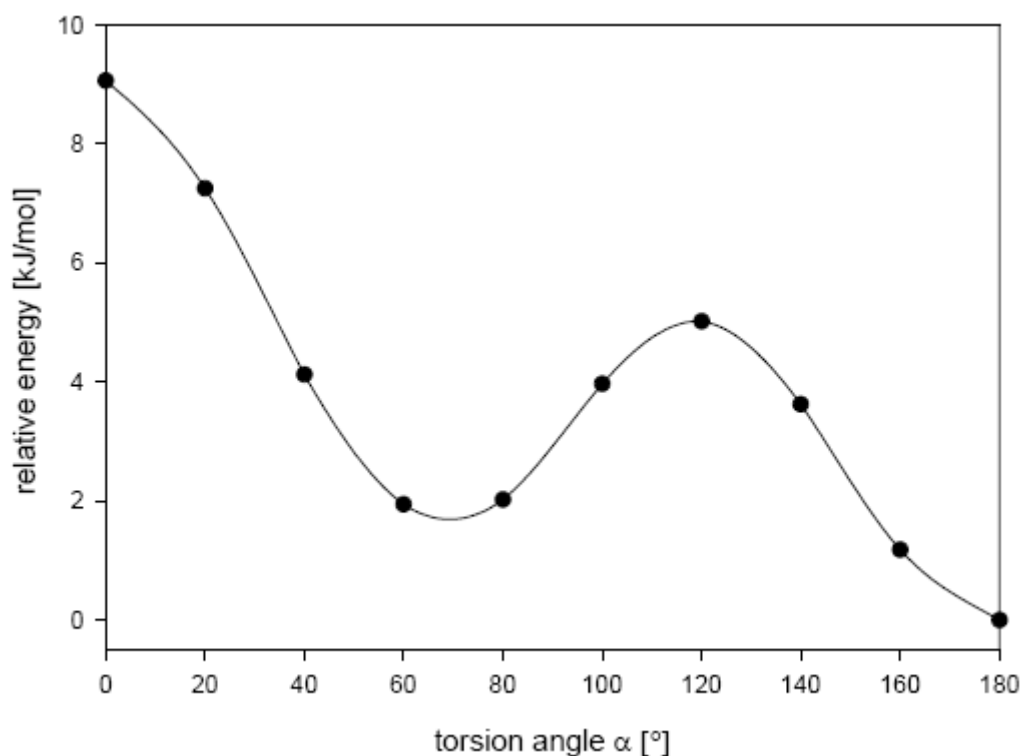
indicate nearly unhindered rotation around the Si-Si bond and equal populations of both rotamers in solution at room temperature.

Figure 1.2.3. DFT (B3LYP/6-31+G**) optimized geometries and relative energies for **1.1** and **1.3**.



Agreement between the calculated and the experimental molecular structures of **1.1** is reasonably good (compare Table 1.2.2), although the calculations were carried out for the gas phase. Thus, the environment of the N atom is calculated to be only slightly pyramidal with a sum of the C-N-C bond angles of 354.6° (*anti*) and 355.1° (*gauche*), respectively. A weak quinoidal character of the phenyl ring is observed computationally only for compound **1.1**, which clearly reflects the influence of the Me₂N- donor on the aromatic system. However, many structural indications of electronic conjugation found experimentally are less pronounced in the theoretical model. In fact, the only large differences between the model and experimental systems come into play where evidence for electronic conjugation was observed in the crystal structure. For example, the N3-C4 bond is calculated to be significantly elongated relative to the experimental value (by 0.017 Å). Furthermore, the amino bond angles are significantly contracted for the calculated *versus* empirical model. Thirdly, the torsion angles between the planes formed by dimethyl amino group and the phenyl ring are much larger in the calculated structure. All of these differences indicate that a

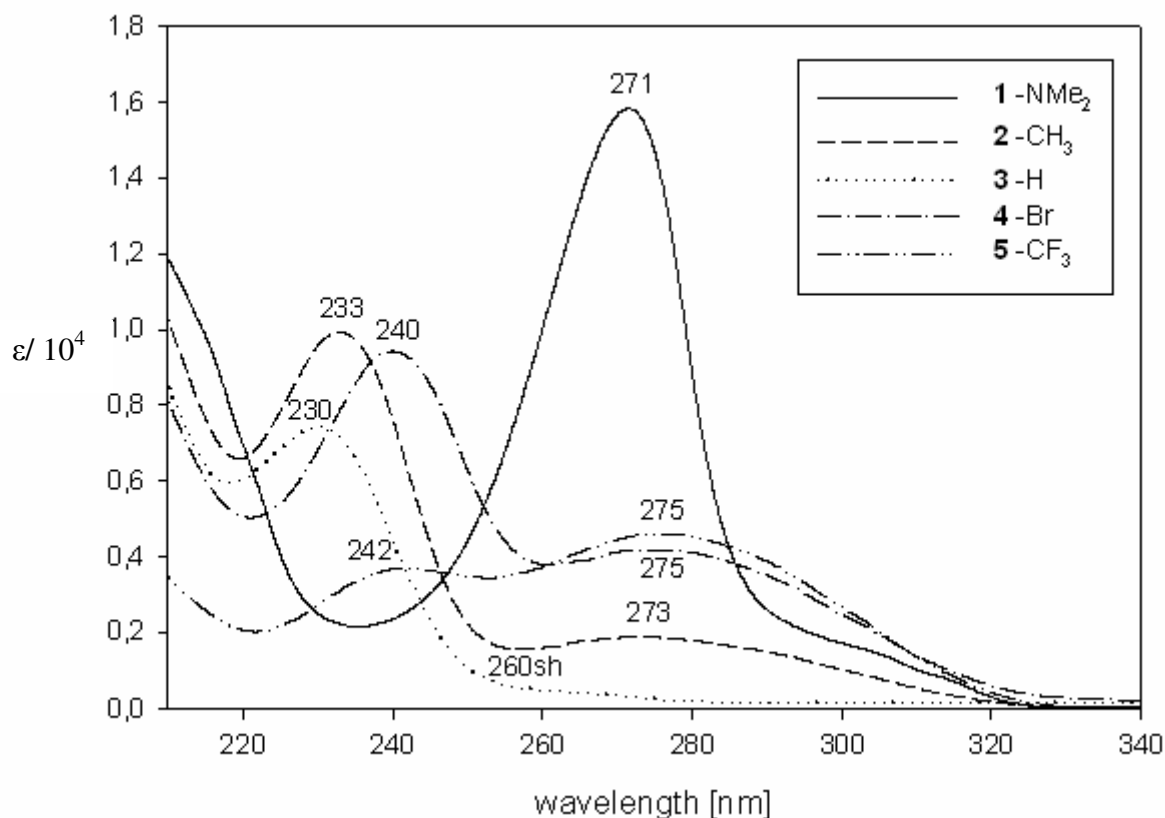
Figure 1.2.4. Variation of the relative energy of **1.1** as a function of dihedral angle α (C9-Si1-Si2-C14).



non-delocalised pyramidal mesomer contributes more to the calculated structure than to the experimental one. This reduced structural evidence of conjugation observed in the predicted *versus* experimental form is also visible on the disilyl end of the compound. For example, the torsion angles formed between the phenyl plane and the disilyl substituent of the calculated species deviate much more from the ideal 90° than the experimental value. In addition, the bending of the acetylene and phenyl systems towards the disilyl bond, which was observed in the crystal structure, is not reflected by the quantum chemical calculations performed for **1.1** in the gas phase. While we cannot rule out the possibility that these differences are due to crystal packing effects, it is probable that the model does not adequately take electronic delocalization due to σ - π delocalization into account.

UV/vis Absorption Spectra. UV absorption data of **1.1** – **1.5** are presented in Figure 1.2.5 and Table 1.2.3 together with literature data for the corresponding Me_5Si_2 -derivatives and the calculated values obtained for **1.1** and **1.3** (Turbomole 5.6 B3LYP/TZVP). All compounds exhibit absorption maxima in the near UV region. For example, products **1.2** –

Figure 1.2.5. UV absorption spectra for compounds **1.1** – **1.5**.



1.4 absorb within the range of 230 - 242 nm. These peaks are surprisingly similar in energy and intensity to one another and to the methyl analogues (see Table 1.2.3). The small impact of the substituents on the excitation energies in the series **1.2** – **1.5** is not linear versus the Hammett substituent constant. Unlike the methyl analogues, **1.2**, **1.4** and **1.5** undergo a second, low energy excitation between 273-275 nm. This band is quite broad, which suggests it may be the result of multiple similar electronic transitions. In the unique case of **1.5**, this lower energy band is the more intense of the two. Indeed the higher energy absorption of **1.5** is less than half as intense as those of **1.2-1.4**.

The features apparent in spectra of **1.2** – **1.5** can be interpreted straightforwardly assuming σ - π conjugation between the Si-Si σ -orbital and the π systems of the unsaturated substituents as described in the introductory section. A tentative assignment of the absorption bands is achieved by carefully analyzing the molecular orbitals associated with the corresponding electronic transitions. For example, the absorption spectrum of **1.3** was calculated by time-dependent DFT at the B3LYP/TZVP level. A qualitative molecular orbital

Figure 1.2.6. Frontier orbital diagram for **1.3** (b). Energies of highest occupied MOs of (a) benzene and (c) hexamethyldisilane and acetylene are derived from PES measurements.³⁴ Orbital shapes calculated using DFT (Gaussian 03;B3LYP/6-31+G**).

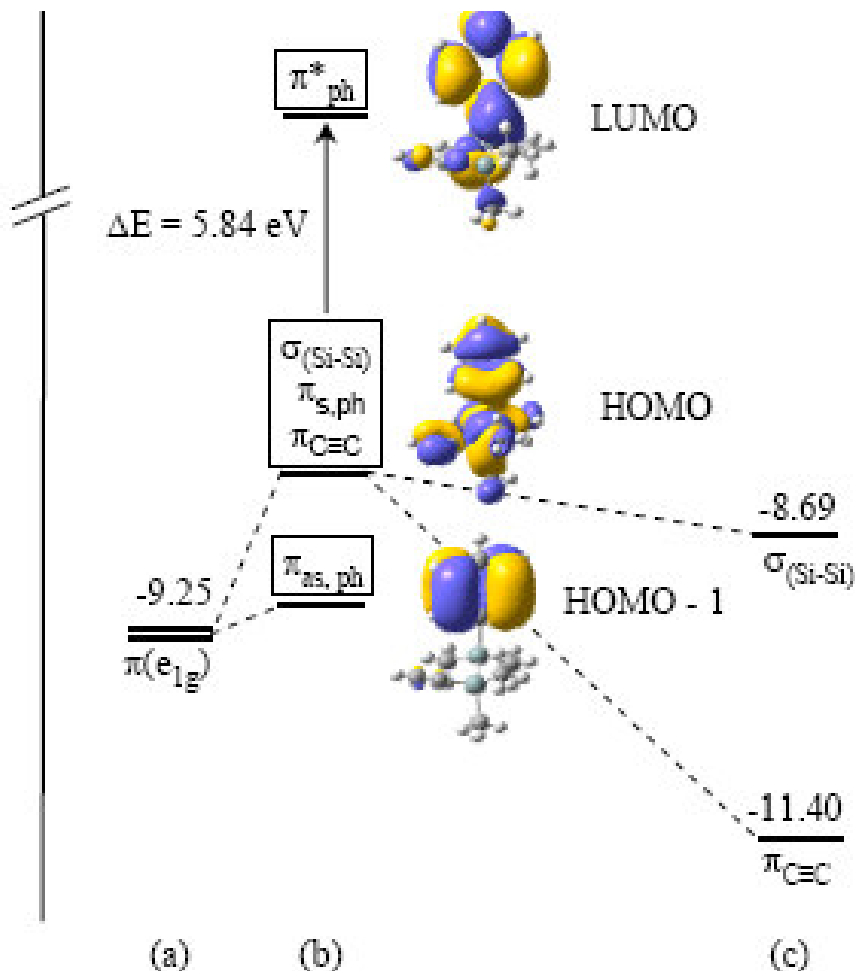
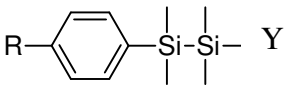


diagram for **1.3** is depicted in Figure 1.2.6 together with the shapes of the calculated frontier orbitals. Upon UV irradiation, an electron is excited from the HOMO, which is delocalized over the whole Ph-Si-Si-C \equiv C framework, to a LUMO of predominant $\pi^*(\text{Ph})$ character.

Compared to PhSi_2Me_5 , the energy of the HOMO in **1.3** is increased due to $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ contributions, and a smaller UV-excitation energy is observed. Because the highest occupied π -MO's of the Ph-X and C \equiv C fragments in **1.2**, **1.4** and **1.5** are also found well below the highest $\sigma(\text{Si-Si})$ level as shown by the first ionization potentials estimated using photoelectron spectroscopy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$: $\text{IP}_1 = 8.89 \text{ eV}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$: $\text{IP}_1 = 9.75 \text{ eV}$;³² $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$: $\text{IP}_1 = 9.02 \text{ eV}$; $\text{HC}\equiv\text{CH}$: $\text{IP}_1 = 11.4 \text{ eV}$;³³ $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$: $\text{IP}_1 = 8.69 \text{ eV}$)]⁷, the HOMOs in the whole series are

best described as highly delocalized orbitals with a large $\sigma(\text{Si-Si})$ contribution. Therefore, **1.3** serves as an excellent model substance for the understanding of the absorption behavior of **1.2**, **1.4** and **1.5**. The UV absorption bands observed in the region between 230 and 240 nm can be assigned to $\sigma(\text{Si-Si}) \rightarrow \pi^*$ electron transitions. Theoretical calculations of **1.2**, **1.4** and **1.5** are underway which should allow the unambiguous attribution of the lower energy band observed around 275 nm.

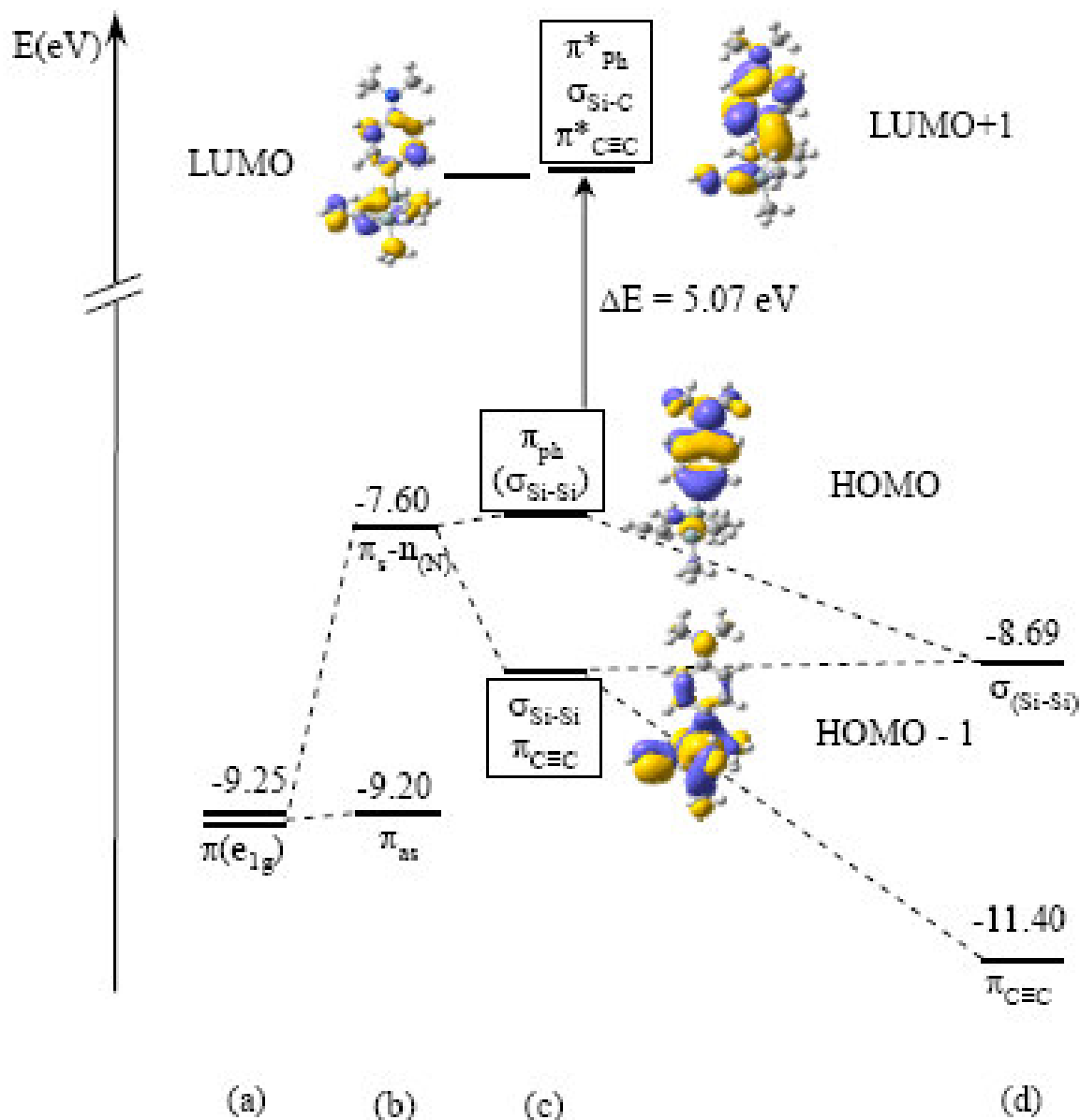
Table 1.2.3. Experimental and calculated UV/visible data.

R	Y	$\lambda_{\text{max exp}}^a$ nm	$\epsilon/10^3$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max calc}}^b$ <i>gauche</i> nm	$\lambda_{\text{max calc}}^b$ <i>trans</i> nm
Me ₂ N-	Me	270 ^c	---		
Me ₂ N-	HC≡ C-	271, 305 (sh)	16.0 2.0	262.5 (HO→LU ⁺¹)	265.4 (HO→LU ⁺¹)
Me	Me	233 ^c	---		
Me	HC≡ C-	233, 273	10.0 2.0		
H	Me	231 ^c	10.8		
H	HC≡ C-	230, 260 (sh)	7.4 5.0	235.2 (HO→LU)	239.5 (HO→LU)
Br	HC≡ C-	240, 275	9.5 4.0	Legend: 	
F ₃ C-	Me	239.5 ^e	6.8		
F ₃ C-	HC≡ C-	242, 275	3.5 4.4		

^a C₆H₁₂ solution. ^b Time-dependant DFT B3LYP/TZVP calculation. ^c ref. ^{34a}. ^d not reported. ^e ref. ^{32b}.

The spectrum of compound **1.1** differs a great deal from those of the other disilanes in this series. For example, the maximum absorption occurs at 271 nm, and is accompanied by a small shoulder at 305 nm. This bathochromic shift of about 30 nm is accompanied by a significant increase in the maximum absorption intensity (100% with respect to **1.3**). Furthermore, the energy of this band is much less affected by the nature of the organosilicon substituent. Thus, in going from Me₂N-C₆H₄-SiMe₃ ($\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$)³⁵ to **1.1**, a bathochromic shift of just 5 nm is observed. On the other hand, the first absorption maximum of compound **1.3**, for instance, is shifted to the red by 19 nm as compared to PhSiMe₃ ($\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$).^{32a}

Figure 1.2.7. Frontier orbital diagram for **1.1** (c). Energies of highest occupied MOs of (a) benzene, (b) N, N,-dimethylaminobenzene and (d) hexamethyldisilane and acetylene are derived from PES measurements.³⁴ Orbital shapes were calculated using DFT (Gaussian 03;B3LYP/6-31+G**).



The strong absorption at 271 nm visible in the spectrum of **1.1** is characteristic of compounds containing the Me_2N -phenyl moiety. In *p*-sila-N,N-dimethylanilines it is usually found around 270 nm and can be assigned to a localized transition within the aromatic system with minor contributions from the *p*-silanyl substituent.³⁵ This picture is perfectly in line with our computational results (see Figure 1.2.7) obtained for **1.1**. Due to the effective mixing of the nitrogen nonbonding and benzene π orbitals the highest occupied π -MO is raised above

the $\sigma(\text{Si-Si})$ level, and the HOMO in compounds like **1.1** is primarily π in character with negligible $\sigma(\text{Si-Si})$ contribution. This absorption is, therefore, assigned computationally to the HOMO \rightarrow LUMO+1 transition, where the electron is excited from this $\pi(\text{Ph})$ type HOMO to an orbital with $\pi^*_{\text{Ph}}/\pi^*_{\text{C}\equiv\text{C}}/\sigma_{\text{Si-C}}$ character.

In the literature, contributions of several conformers are frequently invoked to explain the UV absorption spectra of polysilane chains and cycles.^{4f,16,36,37} The *gauche* and the *trans* rotational isomers of **1.1** and **1.3**, however, were calculated to exhibit nearly identical absorption spectra. Combined with the low rotational barrier around the Si-Si bond calculated for **1.1** and **1.3** this result clearly rules out that the different absorption spectra of **1.1** and **1.3** arise from different conformers.

1.2.3. Conclusions.

A series of disilyl aryl acetylenes was synthesized with good to moderate yields, and their spectroscopic data were compared. The x-ray crystal structure of **1.1** was resolved from a monocrystal, and provided evidence of $\sigma-\pi$ conjugation across the phenyl-disilyl and disilyl-acetylene segments of the molecule. These molecules were also characterized by UV/visible spectroscopy, for which the empirical data and theoretical calculations reveal the effects of the substituents in such disilyl acetylenes.

These compounds, incorporating interesting physical properties and $\sigma-\pi$ conjugation constitute interesting candidates for the complexation of the terminal acetylene onto ligated transition metals. Organometallic end groups such as $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}]$ would further enable one to probe the degree of electronic communication across the disilyl group. In addition, such complexes would be likely to display interesting non-linear optical properties including a large second order nonlinear hyperpolarisability with the advantage of increased transparency endowed by the disilyl group.³⁸ Such complexations of **1.1-1.5** are underway in our laboratories.

1.2.4. Experimental Section.

General Procedures. Manipulations of air-sensitive compounds were performed under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. Solvents were dried using a column solvent purification system.³⁹ *p*-Bromo-N,N-dimethylaniline, *p*-bromotoluene and 1-bromo-4-trifluoromethylbenzene (Aldrich, Acros) were purchased and used as obtained. ClSiMe₂SiMe₂Cl,⁴⁰ ClMe₂SiSiMe₂PhBr^{11a} and compound 1.3⁴¹ were prepared using published procedures. Reaction completion was verified with GC/MS on a HP 5890 II and HP 5971 with a 25 m long polydimethylsiloxane column. Infrared spectra were obtained as Nujol mulls or as films between KBr windows with a Bruker IFS28 FT-IR infrared spectrophotometer (4000-400 cm⁻¹). UV-visible spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 35 spectrometer. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker DPX200, ²⁹Si NMR spectra were recorded on a Varian INOVA 300 at room temperature. Chemical shifts are reported in parts per million (δ) relative to tetramethylsilane (TMS), using the residual solvent resonances as internal references. Coupling constants (*J*) are reported in hertz (Hz), and integrations are reported as numbers of protons. The following abbreviations are used alone or together to describe peak patterns: singlet = s, doublet = d, triplet = t, quartet = q, quintet = p, septet = h, multiplet = m. High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a high-resolution VARIAN MAT 311 analytical spectrometer operating in the EI mode, at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO), Rennes. Perfluorokerozene (PFK) was used as internal reference. All mass measurements refer to peaks for the most common isotopes (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁹F, ²⁸Si). Elemental analyses were conducted on a Thermo-FINNIGAN Flash EA 1112 CHNS/O analyzer by the Microanalytical Service of the CRMPO at the University of Rennes 1, France.

1-(*p*-N,N-dimethylaminophenyl)-2-chlorotetramethyldisilane. A solution of *p*-Me₂NPhMgBr prepared from 2.15 g (88.46 mmol) of Mg and 15.0 g (0.075 mol) of *p*-Me₂NPhBr in 50 mL of THF was added at 0 °C to 13.9 g (0.075 mol) of ClSiMe₂SiMe₂Cl

dissolved in 100mL of THF over a period of 2 hours. After stirring the resulting solution at room temperature for 16 h the reaction was shown by GC/MS to have gone to completion. Work-up was achieved by evaporating the solvent and extracting the solid residue with a 50:1 mixture of toluene and THF. Upon removal of the solvents *in vacuo*, the desired product (10.2 g, 50 %) appeared as a white air- and moisture-sensitive solid, which was used without further purification. ^1H -NMR (THF/ext. lock D_2O , ext. TMS, ppm, rel. Int.): δ = 7.42-6.81 (AA'BB', 4H, C_6H_4); 3.01 (s, 6H, NMe_2); 0.46 (s, 6H, SiMe_2Cl); 0.44 (s, 6H, $\text{SiMe}_2\text{-C}_{\text{aryl}}$). ^{29}Si NMR (THF/ext. lock D_2O , ext. TMS, ppm): δ = 22.53 (SiMe_2Cl); -22.79 ($\text{SiMe}_2\text{-C}_{\text{aryl}}$).

1-(p-Trifluoromethylphenyl)-2-chlorotetramethyldisilane. The procedure followed was that used for the Me_2N -derivative as described above with 5.0 g (0.022 mol) of $p\text{-F}_3\text{CPhBr}$, 0.7 g (0.029 mol) Mg, 4.5 g (0.025 mol) of $\text{ClSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ and 35 mL of THF. After the evaporation of THF, 4.9 g (74 %) of the title compound were isolated from the crude product mixture by extraction with pentane. The slightly yellow, air- and moisture-sensitive liquid was used without further purification. ^1H NMR (C_6D_6 , ext. TMS, ppm, rel. Int.): δ = 7.40-7.25 (AA'BB', 4H, C_6H_4); 0.25 (s, 6H, SiMe_2Cl); 0.23 (s, 6H, $\text{SiMe}_2\text{C}_{\text{aryl}}$). ^{29}Si NMR (THF/ext. lock D_2O , ext. TMS, ppm): δ = 21.34 (SiMe_2Cl); -21.30 ($\text{SiMe}_2\text{-C}_{\text{aryl}}$).

1-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-2-ethynyltetramethyldisilane (1.1). 36 mL of a 0.5 M solution of $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ in THF was added dropwise to 5.0 g (0.018 mol) of $\text{Me}_2\text{NPhSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ dissolved in 25 mL of THF. After stirring the resulting solution at room temperature overnight GC/MS analysis revealed that the reaction had gone to completion. The solvent was evaporated and the resulting solid extracted three times with pentane. After removal of the pentane *in vacuo* the crude product was purified by distillation to yield a white solid that readily formed air- and moisture-stable crystals of pure **1.1** from a saturated pentane solution at -40°C with a yield of 2.5 g (53 %). b.p. (0.08 mbar): 95°C . Anal. Found: C, 63.55; H, 8.91; N, 5.33%. Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NSi}_2$: C, 64.30; H, 8.86; N, 5.36%. FT-IR (Nujol, cm^{-1}): 2022 (s) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. ^1H NMR (CDCl_3 , ext. TMS, ppm, rel. Int.): δ = 7.47-6.83

(AA'BB', 4H, C₆H₄); 3.04 (s, 6H, NMe); 2.56 (s, 1H, C≡CH); 0.47 (s, 6H, SiMe₂); 0.30 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm): 150.9 (s, C₄Ar); 135.1 (dd, ¹J_{C-H} = 155.4 Hz, C₂Ar); 122.6 (s, C₁Ar); 112.2 (dd, ¹J_{C-H} = 157.2 Hz, C₃Ar); 95.3 (dh, ¹J_{C-H} = 236.43 Hz, ⁴J_{C-H} = 3.3 Hz, C≡CH); 89.5 (d, ²J_{C-H} = 41.7 Hz, C≡CH); 40.3 (qq, ¹J_{C-H} = 135.2 Hz, ⁴J_{C-H} = 3.8 Hz, NMe); -2.85 (qq, ¹J_{C-H} = 121.6 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.2 Hz, SiMe₂); -3.8 (qq, ¹J_{C-H} = 120.7 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.4 Hz, SiMe₂). ²⁹Si NMR (THF/ext. lock D₂O, ext. TMS, ppm): δ = -23.16 (SiMe₂-C_{sp}²); -37.10 (SiMe₂-C_{sp}). HRMS (C₁₄H₂₃NSi₂, [M⁺]): 261.1369 (calc.); 261.1362 (found).

1-(p-Tolyl)-2-ethynyltetramethyldisilane (1.2). The synthesis of **1.2** was carried out in a one-pot fashion starting from *p*-bromotoluene and ClSiMe₂SiMe₂Cl. A solution of *p*-tolylMgBr prepared from 1.6 g (0.065 mol) of Mg and 10.9 g (0.064 mol) of *p*-bromotoluene in 50 mL of THF was added at 0 °C to 11.9 g (0.064 mol) of ClSiMe₂SiMe₂Cl dissolved in 100 mL of THF over a period of 2 hours. After stirring the resulting solution at room temperature for 16 h the reaction was shown by GC/MS to have gone to completion. After dropwise addition of 130 mL of a 0.5 M solution of HC≡CMgBr in THF, the resulting mixture was stirred at room temperature overnight to achieve complete conversion (GC/MS monitoring recommended). After aqueous workup with 1M H₂SO₄ and extraction with pentane, the combined organic layers were dried over Na₂SO₄. Removal of the solvent and fractional distillation of the liquid residue gave 10.9 g (74 %) of pure **1.2** as a colorless oily liquid. b.p. (0.03 mbar): 58 - 60°C. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 2028 (s) ν(C≡C). ¹H NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm, rel. Int.): δ = 7.59 - 7.34 (AA'BB', 4H, C₆H₄); 2.62 (s, 1H, C≡CH); 2.51 (s, 3H, Aryl-Me); 0.59 (s, 6H, SiMe₂); 0.39 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm): δ = 138.6 (q, ²J_{C-H} = 6.5 Hz, C₄Ar); 134.2 (s, C₁Ar); 134.1 (dd, ¹J_{C-H} = 157.2 Hz, C₂Ar); 128.8 (dm, ¹J_{C-H} = 157.2 Hz, C₃Ar); 95.60 (d, ¹J_{C-H} = 237 Hz, C≡CH); 88.97 (dm, ²J_{C-H} = 41.9 Hz, ³J_{C-H} = 3.3 Hz, C≡CH); 21.6 (qt, ¹J_{C-H} = 126.3 Hz, ³J_{C-H} = 4.5 Hz, ArMe); -2.9 (qq, ¹J_{C-H} = 121.7 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.3 Hz, SiMe₂); -4.0 (qq, ¹J_{C-H} = 121.0 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.4 Hz, SiMe₂). ²⁹Si

NMR (THF/ext. lock D₂O, ext. TMS, ppm): δ = -22.26 (SiMe₂-C_{sp}²); -36.78 (SiMe₂-C_{sp}).

HRMS (C₁₃H₂₀Si₂, [M⁺]): 232.1104 (calc.); 232.1112 (found).

1-(p-Bromophenyl)-2-ethynyltetramethyldisilane (1.4). The procedure followed was that used for **1.1** with 3.5 g (0.011 mol) of BrPhSiMe₂SiMe₂Cl, 28 mL of 0.5 M HC≡CMgBr in THF and 15 mL of THF. Fractional distillation of the crude product gave 3.0 g (86 %) of pure **1.4** as a colorless air- and moisture-stable liquid. b.p. (0.03 mbar): 75°C. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 2028 (s) ν (C≡C). ¹H NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm, rel. Int.): δ = 7.56 - 7.44 (AA'BB', 4H, C₆H₄); 2.55 (s, 1H, C≡CH); 0.49 (s, 6H, SiMe₂); 0.28 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm): δ = 136.9 (s, C₄Ar); 135.5 (dd, ¹J_{C-H} = 160 Hz, C₂Ar); 131.0 (dd, ¹J_{C-H} = 167 Hz, C₃Ar); 125.7 (s, C₁Ar); 95.9 (d, ¹J_{C-H} = 237 Hz, C≡CH); 88.5 (dm, ²J_{C-H} = 42.0 Hz, ³J_{C-H} = 3.3 Hz, C≡CH); -2.30 (qq, ¹J_{C-H} = 122 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.3 Hz, SiMe₂); -3.49 (qq, ¹J_{C-H} = 121 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.4 Hz, SiMe₂). ²⁹Si NMR (THF/ext. lock D₂O, ext. TMS, ppm): δ = -21.12 (SiMe₂-C_{sp}²); -36.67 (SiMe₂-C_{sp}). HRMS (C₁₂H₁₇BrSi₂, [M⁺]): 296.00522 (calc.); 296.031 (found).

1-(p-Trifluoromethylphenyl)-2-ethynyltetramethyldisilane (1.5). The procedure followed was that used for **1.1** with 7.4 g (0.025 mol) of F₃CPhSiMe₂SiMe₂Cl, 60 mL of 0.5 M HC≡CMgBr in THF and 15 mL of diethyl ether. Fractional distillation of the crude product gave 5.6 g (79 %) of pure **1.5** as a colorless air- and moisture-stable liquid. b.p. (0.03 mbar): 46°C. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 2029 (s) ν (C≡C). ¹H NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm, rel. Int.): δ = 7.85-7.75 (AA'BB', 4H, C₆H₄); 2.55 (s, 1H, C≡CH); 0.51 (s, 6H, SiMe₂); 0.28 (s, 6H, SiMe₂). ¹³C NMR (CDCl₃, ext. TMS, ppm): δ = 143.5 (s, C₁Ar); 134.3 (dd, ¹J_{C-H} = 160.7 Hz, C₂Ar); 127.2 (m, C₁Ar); 130.9 (qt, ¹J_{C-F} = 128.0 Hz, CF₃); 124.8 (dm, ¹J_{C-H} = 160.7 Hz, C₃Ar); 96.0 (d, ¹J_{C-H} = 237.3 Hz, C≡CH); 88.3 (dm, ²J_{C-H} = 45.5 Hz, ³J_{C-H} = 3.3 Hz, C≡CH); -3.1 (qq, ¹J_{C-H} = 121.9 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.4 Hz, SiMe₂); -4.35 (qq, ¹J_{C-H} = 121.2 Hz, ⁴J_{C-H} = 2.5 Hz, SiMe₂). ²⁹Si

NMR (THF/ext. lock D₂O, ext. TMS, ppm): $\delta = -22.28$ (SiMe₂-C_{sp}²); -37.77 (SiMe₂-C_{sp}).

HRMS (C₁₃H₁₇F₃Si₂, [M⁺]): 286.0821 (calc.); 286.0823 (found).

X-ray Crystal Structure Determination. Single crystals suitable for X-ray crystallography of **1.1** were obtained as described above, and were mounted with epoxy cement on the tip of a glass fiber. Crystal, data collection, and refinement parameters are given in Table 1.2.4. The compound was studied on a Kappa-CCD Enraf-Nonius FR590 diffractometer equipped with a bidimensional CCD detector employing graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The cell parameters were obtained with Denzo and Scalepack with 10 frames (psi rotation: 1° per frame).⁴² The data collection⁴³ provided 21163 reflections. Subsequent data reduction with Denzo and Scalepack gave 3654 unique reflections. The space group was chosen based on the systematic absences in the diffraction data. The structure was solved with SIR-97 which revealed the non-hydrogen atoms.⁴⁴ After anisotropic refinement, the remaining atoms were found in Fourier difference maps. The complete structure was then refined with SHELXL97 by the full-matrix least-squares procedures on reflection intensities (F^2).⁴⁵ The absorption was not corrected. The non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement coefficients, and all hydrogen atoms were treated as idealized contributions. Atomic scattering factors were taken from the literature.⁴⁶ ORTEP views of the compound were generated with ORTEP-3 for windows.⁴⁷

Acknowledgements. The authors are grateful to Prof. R. Réau (Rennes) for helpful discussions and Drs P. Jehan and P. Guénot (CRMPO, Rennes) for skillful assistance in recording high resolution mass spectra. We are also indebted to the WACKER CHEMIE GMBH (Burghausen, Germany) for the donation of silane precursors. Financial support from the Austrian-French scientific exchange program (AMADEUS 20/2004-05), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the Technische Universität Graz, the Université de Rennes 1, and the Ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MENESR, grant for J. S.-T.) is gratefully acknowledged.

Table 1.2.4. Crystal data, collection, and refinement parameters.

formula	C ₁₄ H ₂₃ NSi ₂
temp (K)	293(2)
cryst syst	monoclinic
space group	<i>P21/a</i>
<i>a</i> (Å)	12.3423(5)
<i>b</i> (Å)	8.2962(4)
<i>c</i> (Å)	16.4090(7)
α(deg)	90.00
β(deg)	108.405(2)
γ(deg)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1594
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1.090
cryst size (mm)	0.7×0.4×0.12
<i>F</i> (000)	568
abs coeff (mm ⁻¹)	0.204
θ range (deg)	2.72 – 27.52
<i>hkl</i> range	-16 to +9, -10 to +10, -20 to +21
Total, unique rflns	21163, 3654
restrs/params	0/154
<i>a</i> , <i>b</i> for <i>w</i> ^a	0.0421, 0.5696
final <i>R</i> , <i>R</i> _w	0.0264, 0.0759
<i>R</i> , <i>R</i> _w (all data)	0.0290, 0.0779
goodness of fit	1.039
refine diff. density max, min (e Å ⁻³)	0.349, -0.180

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (aP)^2 + bP)], \text{ where } P = (F_o^2 + F_c^2)/3$$

Supporting Information available: Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC No. 613923 for compound **1.1**. Copies of this information may be obtained free of charge from: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK [fax: +44 (1223) 336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>].

References

-
- ¹ Pitt, C. G.; Carey, R. N.; Toren, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3806.
- ² Pour quelques revues, voir: (a) Sakurai, H. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 261. (b) Sakurai, H. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1637. (c) Oshita, J. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2001**, *59*, 13.
- ³ (a) Gilman, H.; Atwell, W. H.; Schwebke, G. L. *Chem. Ind.* **1964**, 1063. (b) Gilman, H.; Atwell, W. H.; Schwebke, G. L. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 369. (c) Sakurai, H.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1894. (d) Hague, D. N.; Prince, R. H. *Chem. Ind.* **1964**, 1492.
- ⁴ Pour quelques revues, voir: (a) Kumada, M.; Tamao, K.; *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *6*, 19. (b) Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359. (c) West, R. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995, 77. (d) Michl, J.; West, R. *Silicon-Containing Polymers*; Academic Publishers, Dordrecht, 2000, 499. (e) West, R. *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; **2001**, *3*, 541. (f) Tsuji, H.; Michl, J.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 9.
- ⁵ (a) Hague, D. N.; Prince, R. H. *J. Chem. Soc.* **1965**, 4690. (b) Pitt, C. G.; Jones, L. L.; Ramsey, B. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5471.
- ⁶ Sakurai, H.; Tasaka, S.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9285.
- ⁷ Pitt, C. G.; Bock, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 28.
- ⁸ Sakurai, H.; Kira, M.; Uchida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6826.
- ⁹ Kira, M.; Miyazawa, T.; Mikami, N.; Sakurai, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 3793.
- ¹⁰ Pannell, K. H.; Cervantes, J.; Parkanyi, L.; Cervantes-Lee, F. *Organometallics* **1990**, *9*, 859.
- ¹¹ (a) Mignani, G.; Barzoukas, M.; Zyss, J.; Soula, G.; Balegroune, F.; Grandjean, D.; Josse, D. *Organometallics* **1991**, *10*, 3660. (b) Mignani, G.; Krämer, A.; Puccetti, G.; Ledoux, I.; Soula, G.; Zyss, J. *Mol. Eng.* **1991**, *1*, 11. (c) Hissink, D.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 25. (d) Hissink, D.; Brouwer, J.; Flipse, R.; Hadziioannou, G. *Polym. Prep.* **1991**, *32*, 136.
- (e) Hissink, D.; Bolink, H. J.; Eshuis, J. W.; Malliaras, G. G.; Hadziioannou, G. *Polym. Prep.* **1993**, *34*, 721.
- ¹² Mignani, G.; Kramer, A.; Puccetti, G.; Ledoux, I.; Soula, G.; Zyss, J.; Meyrueix, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 2640.

-
- ¹³ van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G.; Bursi, R.; Feil, D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 854.
- ¹⁴ Yang, D.-D. H.; Yang, N.-c. C.; Steele, I. M.; Li, H.; Ma, Y.-Z.; Fleming, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5107.
- ¹⁵ Grogger, C.; Fallmann, H.; Furpass, G.; Stuger, H.; Kickelbick, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 186.
- ¹⁶ Tsuji, H.; Shibano, Y.; Takahashi, T.; Kumada, M.; Tamao, K. *Bu. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1334.
- ¹⁷ Kobayashi, T.; Hayashi, T.; Tanaka, M. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1989**, 4.
- ¹⁸ Kunai, A.; Kawakami, T.; Toyoda, E.; Sakurai, T.; Ishikawa, M. *Chem. Lett.* **1993**, 1945.
- ¹⁹ Hengge, E.; Jammegg, C.; Kalchauer, W. *Eur. Pat. Appl.*; (Wacker-Chemie G.m.b.H., Germany), **1994**, 7.
- ²⁰ Ikenaga, K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2000**, 9.
- ²¹ Grogger, C.; Loidl, B.; Stueger, H.; Kammel, T.; Pachaly, B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 105.
- ²² Schenzel, K.; Hassler, K. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, C1.
- ²³ Semenov, V. V.; Ladilina, E. Y.; Chesnokova, T. A.; Elistratova, N. K.; Kurskii, Y. A.; Makarenko, N. P. *Izv. Akad. Nauk, Khim.* **1995**, 954.
- ²⁴ Lehnert, C.; Trommer, K.; Roewer, G. *Silicon Chem.* **2005**, *2*, 255.
- ²⁵ Kumada, M. (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.). (1959), JP 34001073 19590303 Showa. Patent. CAN 54:44185 AN 1960:44185.
- ²⁶ Vincent, J. L.; Skinner, R. W. *Chem. & Eng. News* **2001**, *79*, 2.
- ²⁷ Malisch, W.; Lankat, R.; Seelbach, W.; Reising, J.; Noltemeyer, M.; Pikl, R.; Posset, U.; Kiefer, W. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1109.
- ²⁸ Malisch, W.; Jehle, H.; Moller, S.; Thum, G.; Reising, J.; Gbureck, A.; Nagel, V.; Fickert, C.; Kiefer, W.; Nieger, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1597.
- ²⁹ Pannell, K. H.; Sharma, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 954.
- ³⁰ Karch, R.; Schubert, U. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 151.
- ³¹(a) Williams, E. A.; Cargioli, J. D.; Donahue, P. E. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *192*, 319.
(b) Jones, E. R. H.; Skatterbol, L.; Whiting, M. C. *J. Chem. Soc.* **1956**, 4765.
- ³²Ramsey, B.G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 307.
- ³³Traven, V.F. *Frontier Orbitals and Properties of Organic Molecules*, Ellis Horwood: New York, 1992.

-
- ³⁴ (a) Sakurai, H.; Sugiyama, H.; Kira, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1837. (b) Kira, M.; Miyazawa, T.; Sugiyama, H.; Yamaguchi, M.; Sakurai, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3116.
- ³⁵ (a) Hissink, D.; Bolink, H.; Eshuis, J. W.; Malliaras, G. G.; Hadziioannou, G. *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 721. (b) Hadziioannou, G.; Wildeman, J.; Herrema, J.; Soeteman, P.; Hissink, D.; Brouwer, J.; Flipse, R. *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 90. (c) van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G.; Bursi, R.; Feil, D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 85.
- ³⁶ Plitt, H. S.; Balaji, V.; Michl, J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 158.
- ³⁷ Recently the Stüger group was able to show that different conformers contribute to the UV absorption spectra of cyclohexasilane derivatives $\text{Si}_6\text{Me}_{6-n}\text{X}_n$: Stueger, H.; Fuerpass, G.; Flock, M. lecture presented at the 38th Organosilicon Symposium, Boulder CO, USA, 2-5 June 2005.
- ³⁸ Mignani, G.; Kramer, A.; Puccetti, G.; Ledoux, I.; Soula, G.; Zyss, J.; Meyrueix, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 2640.
- ³⁹ Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- ⁴⁰ Ishikawa, M.; Kumada, M.; Sakurai, H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 63.
- ⁴¹ Ishikawa, M.; Sugisawa, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 377.
- ⁴² Otwinowski, Z.; Minor, W. *Processing of X-ray Diffraction Data Collected In Oscillation Mode. In Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A; Carter, C. W.; Sweet, R. M., Eds.; Academic Press: London, 1997, p. 307.
- ⁴³ Nonius KappaCCD Software; Nonius B. V., Delft, The Netherlands, 1999.
- ⁴⁴ Altomare, M. C.; Burla, M.; Camalli, G.; Cascarano, C.; Giacovazzo, A.; Guagliardi, A. G. G.; Moliterni, G.; Polidori, R. Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 74.
- ⁴⁵ Sheldrick, G. M. *SHELX97*. Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- ⁴⁶ *International Tables for X-ray Crystallography*; Wilson, A. J. C. Ed.; Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- ⁴⁷ Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Chapitre 2

Complexes sandwichs mononucléaires de triméthylsilyléthynyl-
arènes incorporant le greffon arénophile ($\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ru}^+$)

Chapter 2

Mononuclear sandwich complexes of trimethylsilylethynylarenes
incorporating the ($\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ru}^+$) arenophile

2. Complexes sandwichs mononucléaires de triméthylsilyléthynylarènes incorporant le greffon arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺

2. Mononuclear sandwich complexes of trimethylsilylethynylarenes incorporating the (η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile

2.1. Introduction.

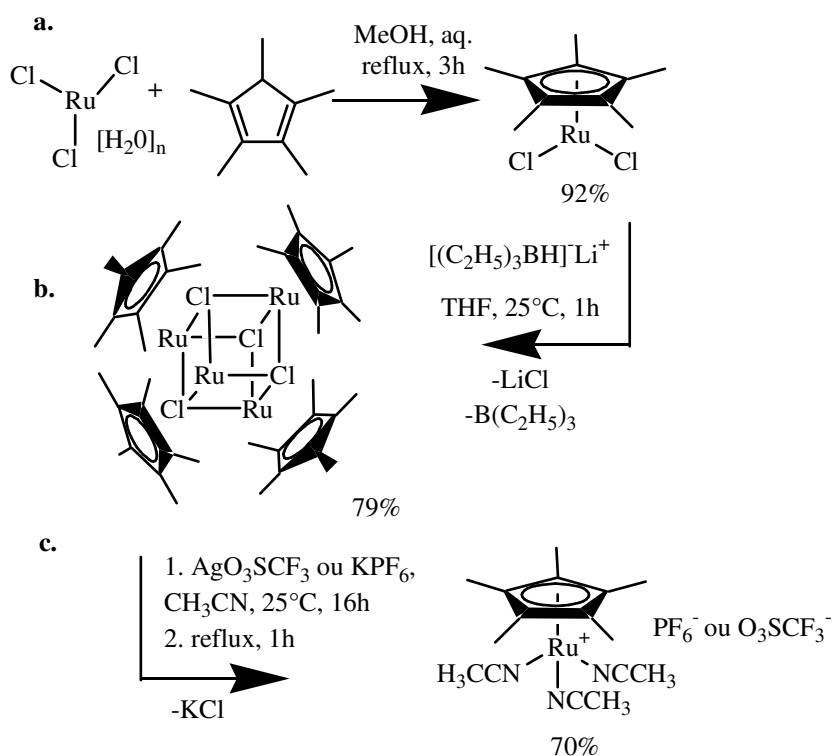
La complexation et l'activation des arènes par les métaux de transition constitue un très riche domaine de recherche en chimie organométallique. En effet, la modification des propriétés d'un substrat par coordination temporaire sur un métal, y compris les implications stéréochimiques, donnent lieu à de nombreuses applications en synthèse organique, en catalyse et dans le domaine émergent des matériaux moléculaires.¹ Dans une revue de 2004, E. P. Kündig présente les principales voies d'accès aux différents complexes η^6 -arène des greffons organométalliques à 12 électrons : M(CO)₃ avec M = Cr, Mo, W; Mn(CO)₃⁺; (η^5 -Cp)Fe⁺ et (η^5 -Cp)Ru⁺ (Cp = C₅H₅).² Curieusement, les complexes η^6 -arène de l'arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺ (Cp* = C₅Me₅) qui ont connu un grand développement durant ces vingt dernières années en raison notamment de leur accès plus faciles que leur analogues non méthylés, ne sont pas abordés. Cette introduction a donc pour but de faire une mise au point succincte sur les sources de greffon (η^5 -Cp*)Ru⁺, les différentes voies de synthèse des complexes [(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -arène)][X] (X = CF₃SO₃, PF₆) en mettant en évidence les potentialités complexantes de l'arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺, et la régiosélectivité de complexation du greffon (η^5 -Cp*)Ru⁺ à des systèmes aromatiques orthocondensés non symétriquement substitués. Enfin, nous terminerons cette analyse bibliographique en présentant les propriétés redox des complexes sandwichs cationiques précédemment décrits et un transfert d'électron au travers d'un système polyaromatique π -conjugué.

2.1.1 Sources de l'arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺

La source d'arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺ actuellement la plus utilisée dans la littérature est le complexe trisolvaté [(η^5 -Cp*)Ru(NCCH₃)₃]⁺. Sa synthèse et sa facile mise en réaction ont

été popularisé par Fagan et coll.³ La Figure 2.1.1 illustre les trois étapes de cette synthèse. La première étape consiste en la préparation du dimère $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_2$ par réaction entre le pentaméthylcyclopentadiène Cp^*H et le trichlorure de ruthénium hydraté dans le méthanol à

Figure 2.1.1. Synthèse en trois étapes du $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]^+$.



reflux. Ce composé paramagnétique, initialement caractérisé par une analyse élémentaire pour une formule polymérique $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_n$, a été simultanément publié par une équipe américaine et une équipe japonaise en 1984.⁴ Quelques années plus tard Koelle et coll. établiront, à l'aide d'une analyse radiocristallographique, la structure dimérique de ce complexe bis-Ru(III).⁵ Sa réduction en présence d'un équivalent de triéthyleborohydrure de lithium dans le THF conduit à la formation du tétramère $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ avec de bons rendements.³ Après chauffage au reflux de l'acétonitrile de ce composé tétranucléaire dont la structure a été établie par une analyse radiocristallographique,⁶ en présence d'une quantité stoechiométrique de trifluorométhanesulfonate d'argent (AgO_3SCF_3), le dérivé trisacétonitrile $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ est quantitativement obtenu sous forme de cristaux jaune-orangés. Ce complexe est thermiquement stable mais sensible à l'air en solution.³ Le sel

d'hexafluorophosphate, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]$, a été récemment préparé, selon le même schéma synthétique, par Demerseman et coll.⁷ Dans ce cas, le triflate d'argent est substitué par le potassium hexafluorophosphate dans la troisième étape.

En 1986, Mann *et coll.* avaient préparé ce même adduit trisolvaté par photolyse (400 W, 20 heures pour 0,5 mmol) dans l'acétonitrile du complexe sandwich $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]$ ⁸. Ce composé précurseur est préalablement synthétisé selon deux voies : (i) par réaction entre $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ et $n\text{-Bu}_3\text{SnCp}^*$ dans l'acétonitrile à reflux pendant 18 heures, (ii) par réaction d'échange de ligands entre le $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}$, généré *in situ* par oxydation du dimère $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ avec Br_2 , et le benzène à reflux pendant 20 heures en présence de trichlorure d'aluminium.⁸ Ces deux procédures se concluent par une métathèse des halogénures avec NH_4PF_6 . Steinmetz et Schenk ont également rapporté une synthèse plus rapide et à haut rendement (91 %) «en un seul pot» du $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]$.⁹ Dans cette procédure expérimentale, le composé précurseur $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_2$ est réduit par de la poudre de zinc en présence de NaPF_6 dans l'acétonitrile à température ambiante. Toutefois, la purification du composé tris acétonitrile nécessite un traitement aux ultra-sons.

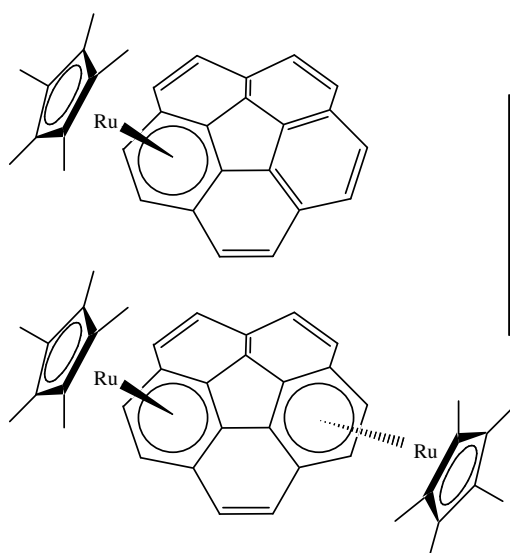
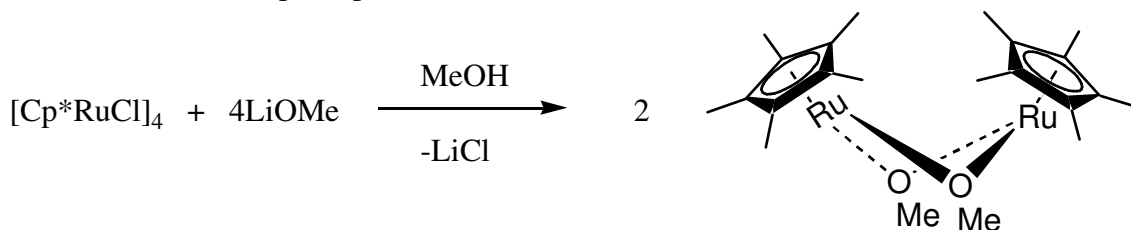


Figure 2.1.2. Complexes de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_n\{(\eta^6)\text{-corannulène}\}_n[\text{PF}_6]_n$ ($n = 1, 2$) préparés par Angelici et coll. à partir de l'arénophile « nu ».¹²

Cette réduction de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_2$ par le zinc avait été initialement développée par Chaudret et coll. pour générer et faire réagir *in situ* l'entité $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ sous forme de solvates $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{S})_3]^+$ ($\text{S} = \text{THF}, \text{acétone}, \text{MeOH}$).¹⁰ Cette stratégie de synthèse a ouvert

la voie à la préparation de nouveaux complexes η -liés d'hétérocycles aromatiques tels que des thiophènes, des pyridines ou le furanne. Roman et coll. ont également utilisé cette génération *in situ* de l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ pour préparer une série de complexes mono- et dicationiques de polyarènes orthocondensés ou non, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_n\{(\eta^6)_n\text{-polyarène}\}[\text{PF}_6]_n$ ($n = 1, 2$) en présence d'argent (I).¹¹ Le greffon complexant est généré par réaction entre le précurseur dimérique $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_2$ et l'acétate d'argent, sous ultra-sons au reflux du solvant, suivie d'une métathèse avec NH_4PF_6 (voir section 2.1.2). Très récemment, Angelici et coll.¹² ont montré que l'arénophile «nu», généré par réaction entre le cluster tétramérique $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})]_4$ et un sel d'argent AgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$) dans un solvant non coordinant comme le nitrométhane, était capable de complexer les cycles aromatiques du corannulène ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}$) (Figure 2.1.2). Ce fragment de C_{60} et son dérivé méthylé $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Me}_4$ sont des hydrocarbures polyaromatiques formant une surface courbe avec une face convexe et l'autre concave. Ceci a pour effet d'orienter les orbitales π des atomes de carbone vers l'extérieur des cycles pour la face convexe. En revanche, les orbitales π sur la face concave sont orientées vers l'intérieure des cycles. Ces perturbations entraînent une perte partielle de l'hybridisation sp^2 , ce qui rend plus difficile la coordination hexahapto.¹³ Toutefois pour des raisons stériques, l'arénophile se complexe spécifiquement sur la face convexe.

Figure 2.1.3. . Synthèse d'une source de l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ mise au point par Koelle et coll.¹⁴

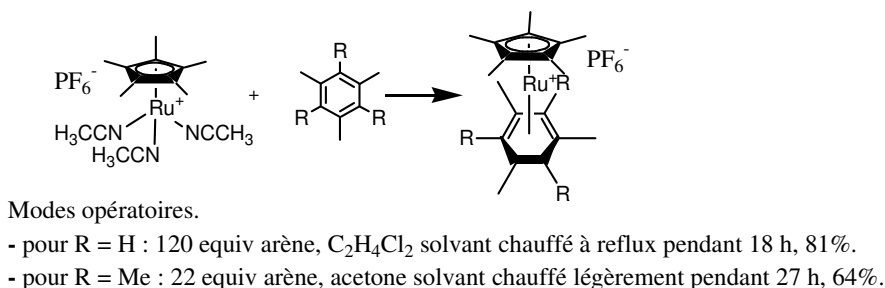


Une troisième source du fragment $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ a été développée par Koelle *et coll.* Sous la forme du dimère coordinativement insaturé à pont méthoxo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ (Figure 2.1.3).¹⁴ Ce dernier est obtenu par réaction entre le dimère $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}_2]_2$ et K_2CO_3 sec dans du méthanol anhydre.^{5b} La structure cristalline de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ a été

déterminée et montre un angle de pliage de 124.3 ° autour de l'axe O...O.¹⁵ La réaction entre $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ et Me_3SiCl dans le pentane conduit à la formation du cluster tétramérique $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})]_4$.^{14,16} Le dérivé bis μ -méthoxo réagit instantanément avec les arènes en milieu acide, ce qui a permis à Koelle et Wang d'isoler les premiers complexes bis sandwiches de systèmes polyaromatiques orthocondensés, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-arène})][\text{PF}_6]_2$ (arène = anthracène, phénanthrène, pyrène).¹⁷ Cependant, bien qu'ayant donné lieu à une chimie tentaculaire dans le domaine des complexes «tabouret de piano» de type $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuL}_2\text{L}']^{n+}$ ($N = 0, 1$ selon que L' est respectivement donneur de 1 ou 2 électrons),¹⁸ cette source de greffon $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ a été peu employée pour la préparation des complexes sandwiches $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})]^+$, probablement en raison de son extrême sensibilité à l'air et à l'humidité, ce qui le rend moins pratique d'utilisation que le réactif de Fagan.

2.1.2 Préparation des complexes sandwiches $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})]^+$

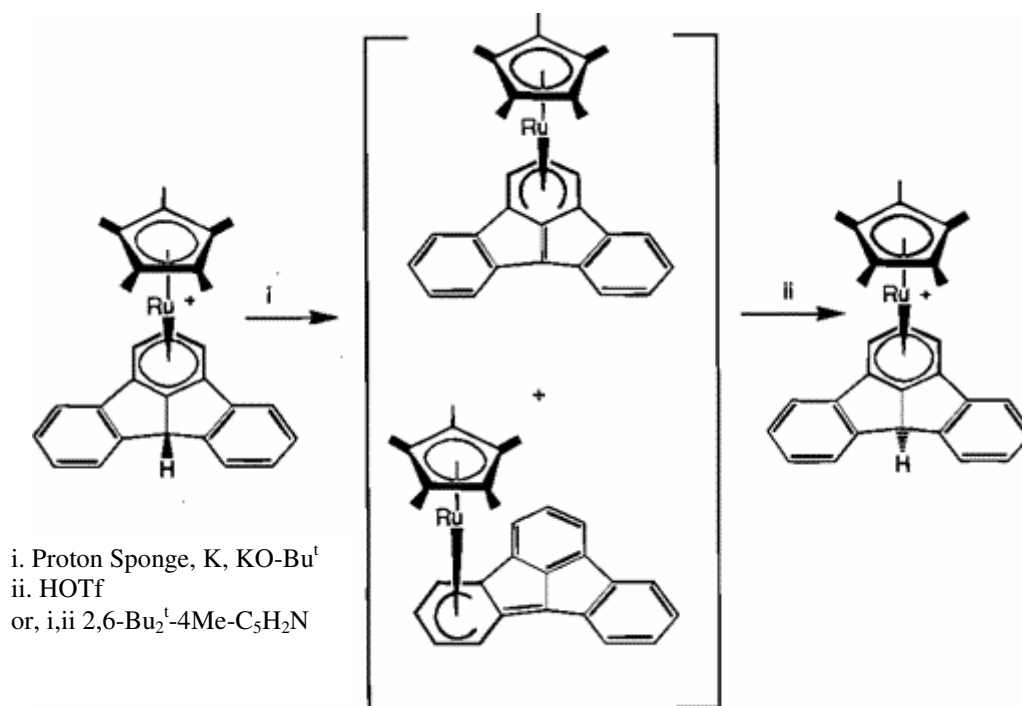
Figure 2.1.4. Premiers complexes sandwiches préparés à partir du $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]^+$.



Comme indiqué précédemment, Mann et coll. ont été les premiers à préparer les complexes sandwiches $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})]^+$ (arène = benzène, mésitylène, hexaméthylbenzène) par échange de ligands entre l'arène et une source d'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$.⁸ Cette source est $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}$ dans le cas du benzène et $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ dans le cas du mésitylène et de l'hexaméthylbenzène (Figure 2.1.4). Il est intéressant de noter que les dérivés analogues du fer $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^6\text{-arène})]^+$ ne peuvent être préparés qu'à partir du précurseur bromé $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.¹⁹ Le dérivé trisolvaté $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ est inerte vis-à-vis de l'échange de ligands avec les arènes.²⁰

Toutefois, on peut remarquer que dans ce type de complexes sandwichs $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^6\text{-arène})]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), les greffons Cp^*M^+ possèdent des propriétés d'activation de l'arènes coordonné très similaires. Par exemple, Astruc et coll. ont montré que la coordination d'un alkylarène au greffon Cp^*M^+ augmente son acidité de 12 unités $\text{p}K_a$ par rapport à celui de l'alkylarène libre.²¹ Les complexes analogues de Fe^{21a} et de Ru^{21b} ont sensiblement le même $\text{p}K_a$ (28 dans le DMSO). Ainsi, ces auteurs ont exploité cette exaltation de l'acidité du proton benzylique pour construire le complexe stériquement très encombré de l'hexaéthylbenzène $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Et}_6)][\text{PF}_6]$, avec 41 % de rendement, en faisant réagir le précurseur de l'hexaméthylbenzène avec un excès de base et d'iodure de méthyle pendant trois jours.²² Cette réaction en un seul pot implique six étapes consécutives d'activation de la liaison C-H benzylique et formation de liaison C-C. La séquence réactionnelle déprotonation/protonation a également été utilisée par Selegue et coll. pour synthétiser le complexe concave *endo*- $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-fluoradène})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ à partir de son isomère *exo* (convexe) (Figure 2.1.5).²³

Figure 2.1.5. Séquence réactionnel utilisée par Selegue et coll. pour synthétiser l'isomère convexe du *endo*- $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-fluoradène})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$.²³



La complexation des arènes simples (ne portant pas de fonctions chimiques) par réaction avec $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ a été généralisée en 1989 par Fagan et coll.³

Ces auteurs ont décrit des complexations de l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ sur des hydrocarbures polyaromatiques utilisés en tant que gabarits (« templates ») pour la préparation de polycations incorporant à la fois des géométries d'atomes et de charge préconçues (Figure 2.1.6)³. Par exemple, en utilisant le [2,2]-1,4-cyclophane ces chercheurs ont préparé des complexes en forme de baguette. De plus, la réaction avec le triptycène donne un trication triangulaire, alors que des tétracations tétraédriques se forment à partir de tétraphényléméthane, -silane, -germane, -stannane, et -plombane. La forme la plus compliquée à laquelle ils ont accédé avec ce mode opératoire est l'octaèdre hécacationique à base de l'hexakis (*p*-méthoxyphénoxy) benzène).

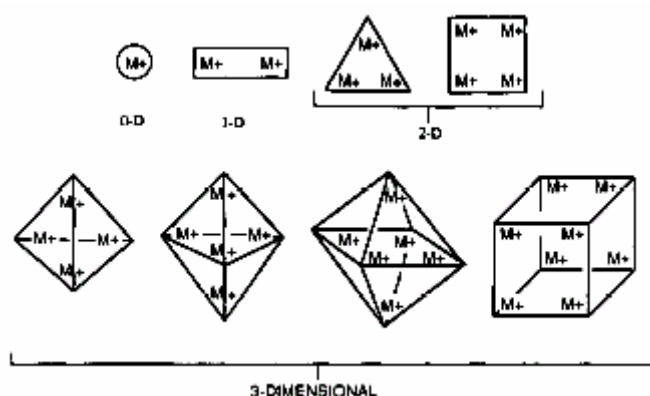


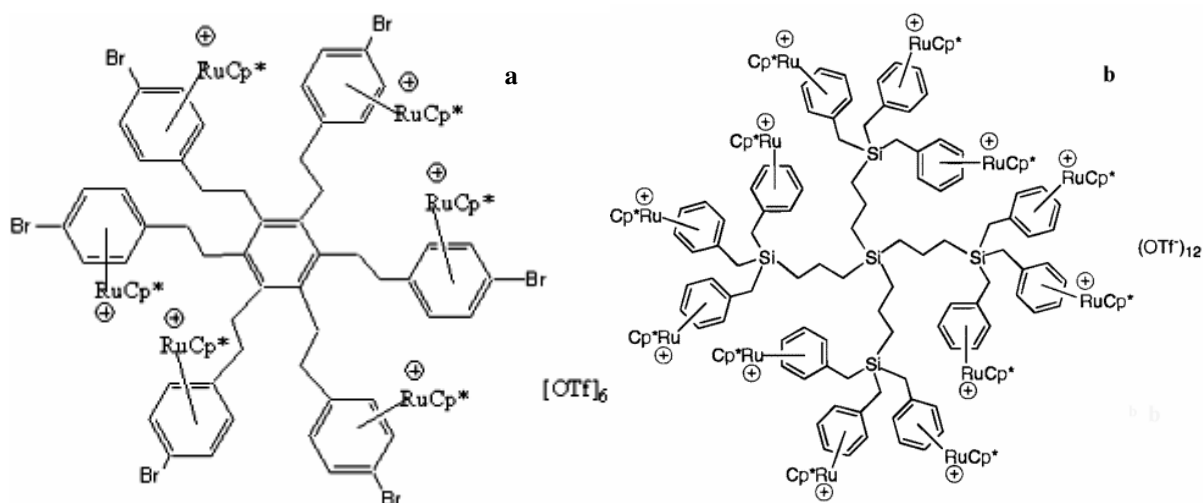
Figure 2.1.6. Formes géométriques de complexes sandwichs polycationiques à base de $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ préparés par Fagan et coll.³

En 2002, Astruc et coll. ont également utilisé le $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ pour préparer le dérivé hexanucléaire, $[\text{C}_6\{\text{CH}_2\text{CH}_2(\eta^6\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})\text{RuCp}^*\}_6][\text{O}_3\text{SCF}_3]_6$ (Figure 2.1.7, a) en tant qu'intermédiaire dans la construction divergente de dendrimères.²⁴ Cette même source d'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ a permis à Tilley et coll. de synthétiser le dendrimère dodécacationique, $\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}\{(\eta^6\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{RuCp}^*\}_3]_4[\text{O}_3\text{SCF}_3]_{12}$ (Figure 2.1.7, b), dont la structure cristallographique a été déterminée par diffraction des rayons X.²⁵

La complexation des arènes fonctionnels tels que le diphenylacétylène, le stylobène, la benzophénone, etc, a essentiellement été réalisée en générant l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ par protonation du réactif de Koelle, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})_2]$ (Figure 2.1.3), par l'acide triflique en présence de l'arène.²⁶ La protonation de ce même réactif par l'acide benzoïque conduit à la formation du complexe zwitterionique $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$ qui a été caractérisé par

une analyse radiocristallographique.²⁶ La réaction entre $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ et le phénol conduit également à un dérivé zwitterionique dans lequel deux molécules de phénol sont fortement et symétriquement liées par liaison hydrogène à l'atome d'oxygène du ligand phénate (Figure 2.1.8).²⁷ La liaison C-O mesure 1.284(7) Å et est légèrement orientée vers l'extérieur du sandwich (4°). Un véritable complexe η^5 -oxocyclohexadiényle est obtenu dans le cas du dérivé $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^5\text{-2,6-}(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3=\text{O})$.¹⁵ Dans ce complexe stériquement encombré, la distance C-O est de 1.256(4) Å et l'angle dièdre de pliage du ligand oxocyclohexadiényle est supérieure à 15° .

Figure 2.1.7. Métallodendrimères polycationiques préparés par Astruc (a)²⁴ et Tilley (b).²⁵



Outre la complexation d'arènes hétérocycliques cités précédemment,¹⁰ les conditions douces dans lesquelles est généré l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ permettent la complexation hexahapto d'arènes déficients en électron. Ainsi, le benzaldéhyde,²⁸ le salicylaldéhyde,^{27,29} l'acétophénol,²⁷ l'hexafluorobenzène³⁰ et l'hexachlorobenzène³¹ ont été complexés et leurs dérivés sandwichs correspondants isolés avec de très bons rendements sous forme de poudre jaune-pâles stables à l'air. Ces réactions mettent en évidence le puissant pouvoir coordinant hexahapto du greffon organométallique $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$. De plus, le pouvoir électro-attracteur de ce greffon cationique exalte fortement la réactivité de ces arène fonctionnels coordonnés.²⁷⁻³¹ Par exemple, la simple dissolution du complexe de l'hexafluorobenzène dans le méthanol

conduit instantanément à la formation du dérivé pentafluorophénol correspondant $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{F}_5\text{OH})]^+$.³⁰

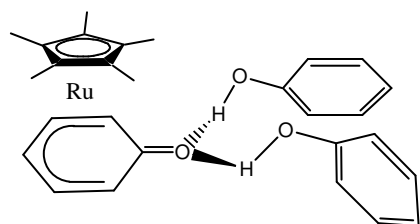


Figure 2.1.8. Structure du mésomère η^5 -oxocyclohexadiényle d'un dérivé phénate obtenu par Koelle et al.²⁷

Par ailleurs, on peut aussi noter la complexation hexahapto de molécules d'intérêt biologique. Celle-ci a été effectuée, soit directement par réaction de l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ et le cycle A des stéroïdes,^{32,33a} soit par aromatisation sélective du cycle A ou B de stérols saturés *via* des activations multiples de liaisons C-C, C-H et C-O par l'arénophile généré *in situ* par protonation de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})_2]$.³³

En 1986, Mann et McNair ont également préparés les premiers composés mononucléaires de polyarènes orthocondensés par réaction d'échange de ligands entre le $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]$ et un excès du polyarène approprié (polyarène = naphthalène, anthracène, pyrène, chrysène, et azulène), au reflux du 1,2-dichloroéthane pendant plusieurs heures (Figure 2.1.9).³⁴ Les produits, prompts à la décooordination du polyarène en présence de solvant coordinants, ont été purifiés par chromatographie sur des colonnes courtes d'alumine et isolés avec de bons rendements (60-87%). Quelques années plus tard, les groupes de Koelle¹⁷ et de Roman¹¹ ont préparé, de façon simultanée mais indépendante, les mêmes complexes de polyarènes avec les contre-anions triflate (CF_3SO_3^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-), ainsi que ceux du phénanthrène et du coronène. La spectroscopie RMN ^1H indique que pour tous ces complexes sandwichs, l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ se coordonne sur le cycle le plus à l'extérieur du polyarène (Figure 2.1.10). Ceci est confirmée par l'analyse radiocristallographique du dérivé du chrysène,¹¹ qui montre la structure sandwich du composé : les deux cycles aromatiques liés au ruthénium sont quasi-parallèles (déviations de $2,5^\circ$).

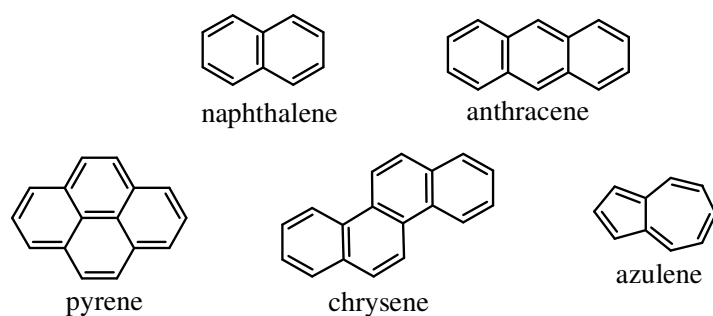


Figure 2.1.9. Polyarènes complexés par Mann et McNair.³⁴

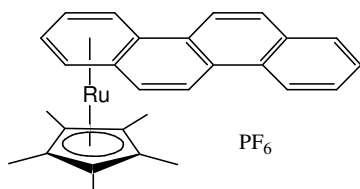
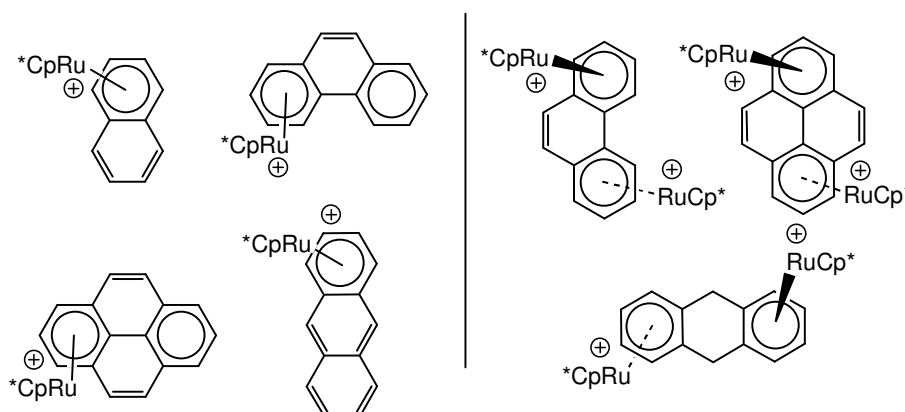


Figure 2.1.10. Complexation du noyau externe dans le composé $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-chrysene})]^+$.¹¹

Comme nous venons de le signaler, les complexes $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-polyarène})]^+$ sont labiles et en présence d'acétonitrile redonnent le dérivé trisolvaté initial.³⁴ Ainsi, en utilisant comme source d'arénophile le $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ pour complexer le corannulène ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}$) (Figure 2.1.2), Siegel et coll. ont montré qu'il était nécessaire d'éliminer séquentiellement l'acétonitrile libéré lors de la réaction de complexation pour amener celle-ci à son terme.³⁵ En raison de l'orientation défavorable des orbitales p des atomes de carbone de l'hydrocarbure polycyclique courbe,¹³ le complexe $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{20}\text{H}_{10})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$, tout comme son homologue de l'acecorannulène,³⁶ est extrêmement sensible à l'air en solution et à l'état solide. Il réagit instantanément avec l'acétonitrile et le benzène pour former respectivement l'adduit trisacétonitrile, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ et le corannulène libre.

Comme il a été mentionné plus haut, ce sont Koelle et coll. qui ont préparé les premiers complexes binucléaires des polyarènes, $\{[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_2(\eta^6:\eta^6\text{-polyarène})\}[\text{O}_3\text{SCF}_3]_2$ (polyarène = phénanthrène, pyrène, anthracène), en traitant un équivalent du dérivé mononucléaire correspondant avec un demi-équivalent du dimère $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ en présence de RO_3SCF_3 ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 2.1.11).¹⁷ Au même moment, Roman et coll. ont également synthétisé les complexes

Figure 2.1.11 Complexes sandwichs de polyarène préparés par Koelle et Wang.¹⁷



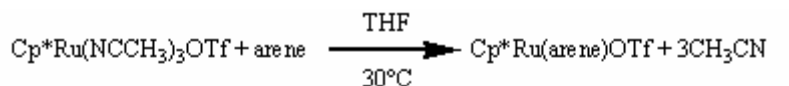
dinucléaires par réaction entre le dimère $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{RuCl}]_2$ et le polyarène en présence d'acétate d'argent dans le méthanol à reflux sous irradiation ultra-soniques.¹¹ Après métathèse avec NH_4PF_6 , les complexes binucléaires $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_2(\eta^6:\eta^6\text{-polyarène})[\text{PF}_6]_2$ (polyarène = phénanthrène, chrysène, triphénylène) sont isolés avec des rendements variant entre 20 et 70 %. La conformation *anti*, dans laquelle les greffons $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ sont de part et d'autre du plan du polyarène, a été établie pour le complexe du chrysène sous sa forme de sel de triflate.³⁷ L'arénophile est coordonné η^6 et les deux cycles aromatiques liés au centre métallique sont parallèles. Cette conformation *anti* a été également trouvée par Angelici et coll. lors de la détermination structurale, par diffraction des rayons X sur monocristaux, du complexe dinucléaire du corannulène $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_2(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{20}\text{H}_{10})[\text{PF}_6]_2$.³⁸ Celui-ci est obtenu par traitement du tétramère précurseur $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ avec AgPF_6 dans CD_3NO_2 , en présence d'un demi-équivalent de corannulène. Contrairement à son homologue mononucléaire, il est stable à l'air à l'état solide. Cette stabilisation peut s'expliquer par l'aplatissement du corannulène résultant de la double complexation.

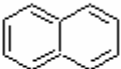

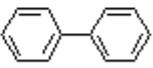





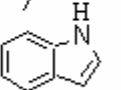

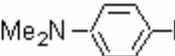
2.1.3 Chemio- et régiosélectivité

Nolan *et coll.* ont mené une étude calorimétrique dont les résultats ont permis l'établissement d'une échelle de stabilité relative menant à la formation des complexes

sandwich $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$ dans le THF.³⁹ Les enthalpies de ces différentes réaction sont rassemblées dans le Tableau 2.1.1. Ces résultats illustrent une dépendance de

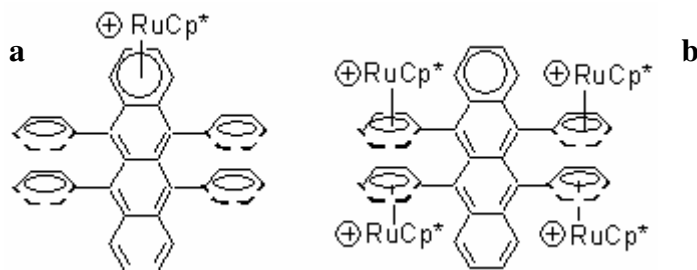
Tableau 2.1.1 Enthalpies (Kcal/mol) de complexation d'arènes par le greffon $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ pour la réaction suivante:



Arene		$-\Delta H_{\text{reaction}}$ (erreur)
Naphtalène		1.7 (0.1)
Benzene		3.4 (0.1)
Biphényle		3.6 (0.1)
Toluène		4.3 (0.2)
p-xylène		4.6 (0.2)
(triméthylesilyl) benzène		5.0 (0.2)
anisole		5.4 (0.2)
mesitylène		5.5 (0.1)
indole		7.3 (0.2)
diméthylaniline		7.5 (0.1)
p-bis(diméthyle amino) benzène		8.3 (0.2)

l'enthalpie avec les propriétés électroniques donneur/accepteur des substituants portés par les arènes. En effet, les auteurs retrouvent une relation linéaire entre le paramètre de Hammett σ_p et l'enthalpie de réaction, une relation qui s'applique dans le domaine d'un faible encombrement stérique des substituants. Ils ont également constaté que des interactions stériques entre des substituants encombrants du noyau aromatique et le greffon $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ engendrent une enthalpie de réaction moins favorable et des baisses correspondantes de stabilité. En plus de ces arguments stéréo-électroniques, il est notable de souligner l'effet important de l'aromaticité ; l'enthalpie de réaction avec le naphtalène s'avère être de moitié inférieure à celle du benzène.

Figure 2.1.12. Régiosélectivité de la complexation du rubrène par le greffon $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$: Complexation du groupe phényle (**a**) et du noyau extérieur du naphthacène (**b**).⁴⁰



Cependant, selon les conditions expérimentales employées, la complexation d'un noyau orthocondensé peut être favorisée par rapport à celle d'un phényle. Ainsi, Fagan et coll. ont montré qu'à température ambiante dans le dichlorométhane, un équivalent de rubrène (5,6,11,12-tétraphénylnaphthacène) est complexé par l'arénophile sur l'un des noyaux externes orthocondensés (Figure 2.1.12).⁴⁰ Par contre, en présence de plus de quatre équivalents de greffon $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ les auteurs obtiennent le complexe tétramétallique dans lequel les quatre noyaux phényles sont complexés. Cette réaction exige des températures légèrement plus élevées ainsi que l'évaporation répétée du solvant afin de réduire la concentration de l'acétonitrile généré lors de la réaction de complexation.

Il est maintenant intéressant d'étudier les facteurs stériques et/ou électroniques qui régissent la régiosélectivité de la complexation d'un noyau aromatique d'un système polycyclique orthocondensé non symétriquement substitué. En effet, lorsqu'un arène orthocondensé non symétrique est complexé par un équivalent de $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$, la formation de deux régioisomères **A** et **B** est envisageable (Figure 2.1.13). Une telle étude systématique a été entreprise en 1996 par Wheeler *et coll.* avec des dérivés monosubstitués du naphthalène en position 1 et 2.⁴¹ Les auteurs ont préparé et caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C une série de nouveaux complexes $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{R})][\text{O}_3\text{SCF}_3]$. Tous les complexes incorporant des groupements électro-attracteurs ($\text{R} = 1\text{-NO}_2$, 1-Cl , 1- et 2-CHO , 1- et $2\text{-CO}_2\text{H}$) ont formé le régioisomère **B**, car dans ces cas le noyau **B** est plus riche en électrons et possède un indice d'aromaticité plus élevé. Par contre, dans un dérivé substitué par un donneur fort possédant

un faible encombrement stérique ($R = NH_2$), l'arènophile s'est coordonné au noyau substitué, plus riche en électrons. Ces résultats sont attendus et sont en accord avec des résultats précédents rapportés pour le greffon $Cr(CO)_3$ pour lequel les facteurs électroniques l'emportent sur les facteurs stériques pour des noyaux substitués par des groupes donneurs et accepteurs.⁴²

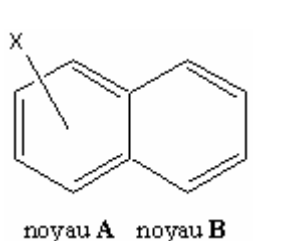


Figure 2.1.13. Définition des cycles A et B.

Par contre, Wheeler *et coll.*⁴¹ ont été les premiers à observer que les facteurs stériques sont parfois plus importants que les facteurs électroniques pour la complexation du greffon $(\eta^5-Cp^*)Ru^+$ à des polyarènes substitués de façon dissymétrique. Un exemple est donné par la réaction entre le $[(\eta^5-Cp^*)Ru(CH_3CN)_3][O_3SCF_3]$ et le 1-diméthylaminonaphtalène. Bien que le pouvoir électro-donneur du substituant *N, N*-diméthyleamino soit supérieur à celui du groupe amino (NH_2), c'est le régioisomère **B** où l'arènophile est coordonné au cycle libre qui est quantitativement isolé. Par conséquent les interactions stériques fortes entre le noyau très riche en électrons et le greffon $(\eta^5-Cp^*)Ru^+$ sont décisives. Cette régiosélectivité en faveur de l'isomère **B** est également observée dans le cas de substrats porteurs de substituants aux effets stéréo-électroniques moins marqués que précédemment. C'est, par exemple, le cas lors de la complexation du 1- et 2-méthoxynaphtalène où le greffon $(\eta^5-Cp^*)Ru^+$ est exclusivement coordonné au cycle libre pour former l'isomère **B**.

A côté de ces produits régiopurs, ces mêmes auteurs ont aussi obtenu des mélanges des deux régioisomères possibles, notamment lors de la complexation du méthylénaphthalène et de l'hydroxynaphtalène.⁴¹ L'explication de ce phénomène provient du fait que les interactions stériques et électroniques ne sont pas suffisamment importantes pour favoriser la complexation sélective d'un seul noyau.

2.1.4 Propriétés électrochimiques

Contrairement à leurs homologues en série du fer qui peuvent être isolés sous trois degrés d'oxydation différents : Fe(III) 17 e⁻, Fe(II) 18 e⁻ et Fe(I) 19 e⁻ lorsque l'arène est hexaméthylé,⁴³ les complexes sandwichs du ruthénium(II), [Cp'Ru(η⁶-C₆H_{6-n}Me_n)]⁺ (Cp' = Cp, Cp*, C₅Me₄CF₃; n = 0 - 6) se réduisent et s'oxydent de façon irréversible à des potentiels très cathodiques (> - 2 V) et anodiques (< + 2 V), respectivement.⁴⁴ Les produits résultant de la réduction électrochimique ou chimique (Na/Hg) dépendent du degré de méthylation des deux cycles. Ils sont de trois types : les composés Ru(II) η⁵-cyclohexadiényle et Ru(0) η⁴-cyclopentadiène sont générés par capture d'un atome d'hydrogène au solvant, et un complexe binucléaire résultant d'un couplage carbone-carbone des cycles benzéniques, [(η⁵-Cp*)Ru(η⁵-cyclohexadiényle-η⁵-cyclohexadiényle)RuCp*].⁴⁴

Par contre, les équipes de Koelle¹⁷ et de Roman¹¹ ont établi simultanément que les complexes sandwich mononucléaires à base de polyarènes orthocondensés (voir la figure 2.1.9) et du fragment (η⁵-Cp*)Ru⁺ sont réductibles électrochimiquement dans le dichlorométhane ou le carbonate de propylène sur électrodes de platine ou de carbone vitreux à température ambiante. Les potentiels standards varient entre -1,2 et -1,8 V/ECS et sont rassemblés dans le Tableau 2.1.2. Ces phénomènes ne s'avèrent pas chimiquement réversibles ($i_a/i_c < 1,0$) pour une grande gamme de vitesses de balayage. Cette facilité de réduction monoélectronique des complexes de polyarènes est due à une plus faible aromaticité des noyaux aromatiques orthocondensés par rapport aux noyaux aromatiques simples. Cet abaissement du degré d'aromaticité est également responsable d'une stabilité moindre des complexes sandwichs correspondants (voir plus haut).

Comme attendu, les cyclovoltamogrammes des complexes binucléaires, [(η⁵-Cp*)Ru]₂(η⁶:η⁶-polyarène)]²⁺, présentent deux vagues de réduction. La première vague de réduction, qui est réversible, est toujours observée à des potentiels plus anodiques que ceux des dérivés mononucléaires correspondants. La différence de potentiel entre les deux vagues

Tableau 2.1.2. Potentiels redox standard des complexes sandwichs de polyarènes orthocondensés étudiés par les équipes de Roman¹¹ et Koelle¹⁷.

^a E₁/V vs SCE sur un électrode en platine; 0.1 M Bu₄NPF₆ dans le carbonate de propylène ; vitesse de scan égale 200 mV/s ou ^b 50mV/s. ^c 0.1 M Bu₄NPF₆ dans le carbonate de propylène ou ^dle dichlorométhane.

Composé	Structure	E ₁ /V ¹¹	E ₁ /V ¹⁷	E ₂ /V ¹⁷
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-naphthalène})]^+$		-1.98 ^a	-1.58 ^{c-d}	
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-phénanthrène})]^+$		-1.45 ^a	-1.80 ^{c-d}	
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-pyrène})]^+$		-1.84 ^a	-1.66 ^d	
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-anthracène})]^+$		-1.26 ^a	-1.28 ^{c-d}	
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-chrysène})]^+$		-1.72 ^a		
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-triphénylène})]^+$		-1.87 ^a		
$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-coronène})]^+$		-1.52 ^b		
$[\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}\}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-phénanthrène})]^{2+}$		-1.60 ^a	-1.40 ^{c-d}	-1.58 ^{c-d}
$[\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}\}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-pyrène})]^{2+}$			-1.295 ^c	-1.53 ^c
$[\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}\}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-anthracène})]^{2+}$			-0.40 ^{c-d}	-1.19 ^{c-d}
$[\{(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}\}_2(\eta^6\text{-}\eta^6\text{-triphénylène})]^{2+}$		-1.69 ^a		

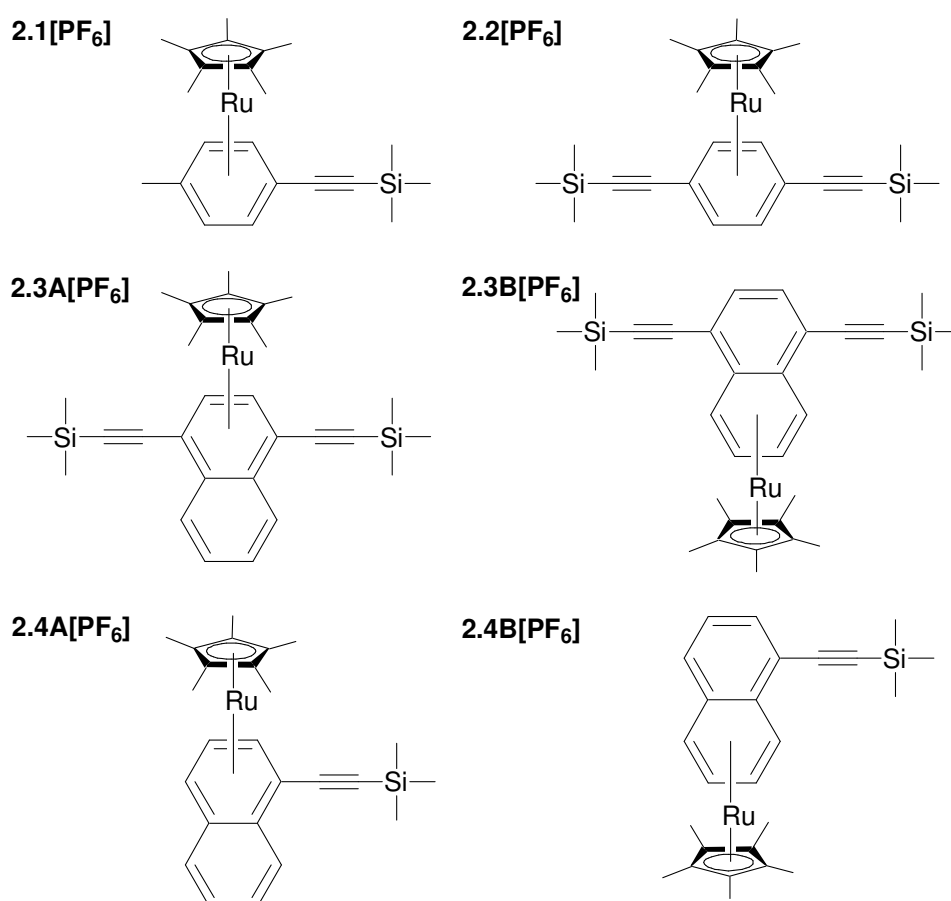
de réduction pour le complexe binucléaire de l'anthracène est de 0,70 V.¹⁷ Le radical cation a été généré en solution avec un équivalent de cobaltocène. Sa couleur bleu-vert intense persiste pendant 15 minutes à température ambiante dans le dichlorométhane. Malgré cette relative stabilité, le radical cation n'a pas été caractérisé spectroscopiquement. Il évolue ensuite en son complexe mononucléaire correspondant par perte d'un greffon $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$.

De leur côté, Roman et coll. ont généré et étudié le radical cation $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]_2(\eta^6:\eta^6\text{-chrysène})]^+$ par réduction chimique avec le naphthyle sodium, par spectroélectrochimie et coulométrie.³⁷ La différence de potentiel entre les deux vagues de réduction est de 0,32 V, permettant de calculer une constante de dismutation inverse $K_c = 2,57 \times 10^5$ pour le complexe à valence mixte Ru(II)Ru(I). Le radical cation, de couleur bleu-violet très foncée, présente une bande d'intervallence à 830 nm, et un spectre RPE orthorhombique à 140K ($g_{iso} = 2,011$) avec des raies satellites résultant de l'interaction entre l'électron non apparié avec les centres métalliques ^{109}Ru ($S = 5/2$).

In this chapter, we describe a family of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-}(\{\text{trimethylsilyl}\}\text{ethynyl})_n\text{arene})]^+$ sandwich complexes ($n = 1,2$), of 1- and 1,4-substituted phenyl and naphthyl systems. These compounds were initially conceived and prepared as building blocks for the construction of the more sophisticated polymetallic systems described in Chapters 3 and 4 of this thesis. Beginning with section 2.2.1, we report on the syntheses of the phenyl derivatives. The preparation of the naphthyl analogues will be the subject of section 2.2.2, along with the regioselectivities of these complexations as functions of temperature and substitution. In the final part, Section 2.2.3, the characterisations will be outlined.

2.2 Results and discussion.

Figure 2.2.1. Lewis structures of novel organoruthenium sandwich complexes studied herein.

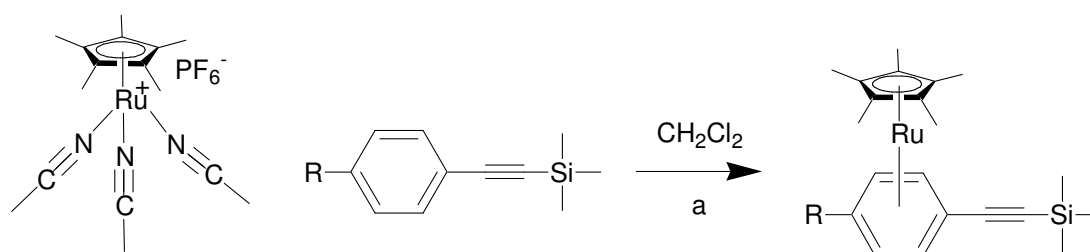


2.2.1 Syntheses of novel sandwich complexes of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-}1\text{-R},4\text{-R}'\text{-benzene})][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$)

The first ruthenium sandwich complex prepared under the auspices of this PhD was **2.1[PF₆]**, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-trimethylsilyl}\text{ethynyltoluene})][\text{PF}_6]$. It was chosen, because the

tolyl group provides an intense NMR probe in a distinctive region, which would facilitate the observation of side products and allow the optimisation of the reaction conditions. The procedure involves combining $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]^7$ with the *p*-substituted tolyl precursor⁴⁶ in dichloromethane for four hours at room temperature. This protocol, shown in Figure 2.2.2, was adapted from a general procedure described by Fagan and colleagues³. Upon reaction completion, the orange color changed to yellow, and the mixture was quickly filtered in air to remove insoluble, air-sensitive Ru starting material. Diethyl ether was added to the filtrate to precipitate the product, which was washed twice with diethyl ether before being dried and isolated as a white, air-stable powder (68%).

Figure 2.2.2. Reaction Sequence for the phenyl sandwich complexes, **2.1**[PF₆] and **2.2**[PF₆].



For **2.1**[PF₆] , R = CH₃, a = 4 h at RT.

For **2.2**[PF₆], R = trimethylsilyl acetylene, a = 24 h at RT plus 16 h at reflux.

The following product, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_2)][\text{PF}_6]$ (**2.2**[PF₆]), was prepared via an analogous procedure starting from the known 1,4-ditrimethylsilyl ethynyl benzene⁴⁷ (see Figure 2.2.2). In order to obtain a good yield (65 %), however, it was necessary to heat the dichloromethane solution at reflux overnight. In other words, replacing the methyl group by a second trimethylsilyl ethynyl group significantly slows the reaction. This is attributed to the electron withdrawing effect of the trimethylsilyl protected acetylene. Our results suggest that electron donation from the methyl substituent probably lowers the energy of the transition state of the complexation, whereas the electron attracting nature of the protected acetylene slows the kinetics of the reaction.

2.2.2 Syntheses of novel sandwich complexes of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-1-R,4-R}'\text{-naphthalene})][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$; $\text{R}' = \text{H}, \text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$)

The above phenyl complexations having proven successful, the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile was then complexed via analogous protocols onto some trimethylsilylethynyl substituted naphthalenes. Such complexations can occur either onto the substituted (**A**) or unsubstituted (**B**) fused ring. In the case of **2.3[PF₆]**, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-1,4-di(trimethylsilylethynyl)naphthalene})][\text{PF}_6]$, the regioselectivity of arenophile complexation depends drastically on small changes in the temperature.

Rxn Time	Rxn T (°C)	Yield (%)	A:B
4 h ^a	0	83	0:100
1 h ^a	RT	57	58:42
5 min ^b	70	51	65:35

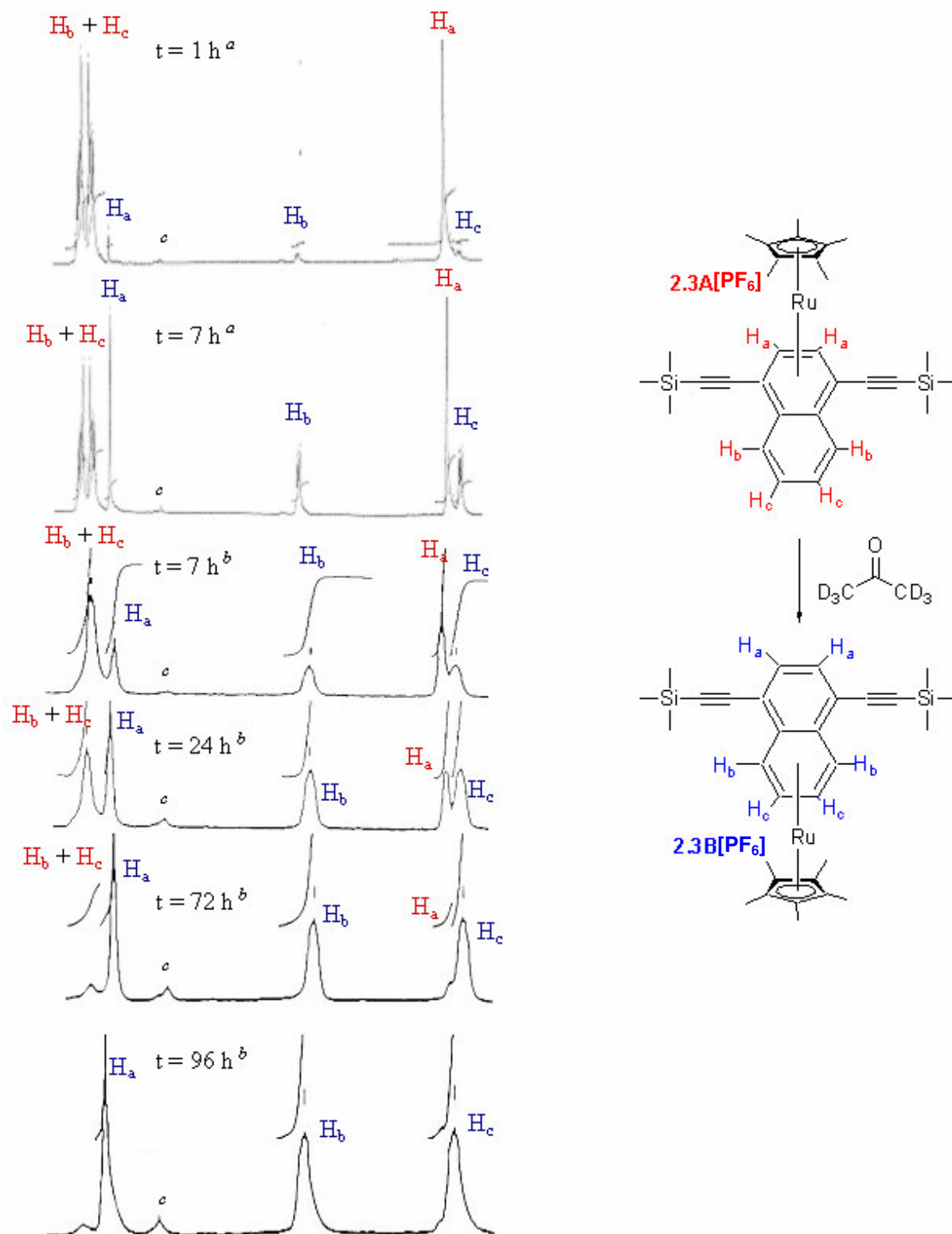
Table 2.2.1. Summary of yields and ratios of isomers in the formation of **2.3[PF₆]** as a function of reaction temperature for stoichiometric mixtures of products in ^adichloromethane and ^b1,2-dichloroethane.

Table 2.2.1 summarizes the yields and ratios of **2.3[PF₆]** regioisomers obtained under various reaction conditions. The first entry consists of the optimized, regioselective transformation. As mentioned above, complexation occurs regioselectively onto the unsubstituted (**B**) ring under these conditions. This regioselectivity at low temperatures indicates that **2.3B[PF₆]** is the kinetic product. However, with increasing temperature, **2.3A[PF₆]** is increasingly favored, which suggests that it is the thermodynamic product.

The optimized reaction involves the mixing of an excess of the arene with the organoruthenium reagent in dichloromethane at 0°C over the course of four hours. This *modus operandus* consistently yields regiopure samples of **2.3B[PF₆]** (83%) when fresh batches of the arenophile source, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3][\text{PF}_6]$, are used. We were very surprised to discover, therefore, that under these same conditions, we were consistently able to make regiopure samples of **2.3A[PF₆]** when an *aged* sample of the arenophile source was used. In the latter case, we observe the remains of some insoluble brown material after reaction completion. Furthermore, the yields were lowered (59%). These two facts both

suggest partial degradation of the Ru source. However, by which means the regioselectivity of arenophile complexation was reversed is entirely unknown at this time.

Figure 2.2.3. ^1H NMR spectra taken during the isomerisation of **2.3A**[PF₆] to form **2.3B**[PF₆] in acetone-*d*₆. ^a500 MHz, ^b200 MHz.



Regiopure samples of **2.3B**[PF₆] were also formed from regiopure samples of **2.3A**[PF₆]. Indeed, solutions of **2.3A**[PF₆] in degassed acetone-*d*₆ underwent complete regioisomerisation at room temperature in the presence of sunlight in an NMR tube within 96 hours as probed by ¹H NMR (see Figure 2.2.3). Such solvent-assisted inter-ring haptotropic rearrangements were decelerated in the absence of sunlight and were stopped at -20°C.

In the case of **2.4**[PF₆], [(η⁵-Cp*)Ru(η⁶-1-trimethylsilylethynyl naphthalene)][PF₆], it was also possible to carry out the complexation reaction with a high degree of regioselectivity. The procedure involves adding the ruthenium starting material to cold 1-naphthyl trimethylsilylacetylene⁴⁸ and then dissolving the mixture in cold CH₂Cl₂ (-60°C). After 4 hours of reaction time in the cold acetone bath, filtration followed by precipitation from diethyl ether and vacuum drying afforded a yield of 30% of **2.4**[PF₆] (**A**:**B** 3:97 from ¹H NMR). In order to obtain this degree of regioselectivity, attention must be paid that the acetylene precursor is not added to the ruthenium source above -60°C. The arene being liquid, it dissolves the organometallic salt, and reaction occurs very rapidly and non-selectively at room temperature.

Various ratios of **2.4A**[PF₆] and **2.4B**[PF₆] isomers were obtained at various temperatures as shown in Table 2.2.2. The first four entries involve the complexation of the arenophile onto the naphthyl precursor in stoichiometric quantities in dichloromethane. The final entry involves the solvent-assisted thermal regioisomerisation of a mixture of **2.4A**[PF₆] and **2.4B**[PF₆]. At around 0°C, arenophile complexation forms the two regioisomers in near equal ratios. However, above and below this temperature, the **B** isomer is favored, suggesting that this is both the kinetic and thermodynamic product. In order to obtain information about the thermodynamic equilibrium concentration of regioisomers, a mixture containing a 43:57 ratio of isomers **A** and **B** was heated in acetonitrile at reflux for periods of 24 and 48 hours. As shown in the final entry of Table 2.2.2, the equilibrium ratio was found to be 27:73 for **A**:**B** and was obtained within 24 hours.

Rxn Time	Rxn T (°C)	Yield (%)	A:B
4 h ^a	-60	-	3:97
0.5 h ^a	0	-	43:57
1.5 h ^a	RT	86	38:62
15 h ^a	RT	86	35:65
24-48 h ^b	82	-	27:73

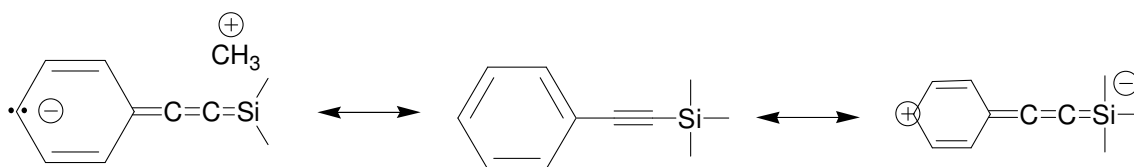
Table 2.2.2. Summary of ratios of isomers in the formation of **2.4[PF₆]** as a function of reaction temperature for ^a stoichiometric mixtures of products in dichloromethane and ^b a 43:57 ratio of **2.4A:2.4B** heated in acetonitrile at reflux.

2.2.3 Characterisation of the novel sandwich complexes incorporating the (η⁵-Cp*)Ru⁺ arenophile

The phenyl and naphthyl sandwich complexes were characterized by a variety of methods. Of the naphthyl sandwich complexes, only **2.3A[PF₆]** and **2.3B[PF₆]** could be isolated in pure form in order to provide acceptable UV and ¹³C NMR data. However, mixtures of the regioisomers were adequate to enable the partial characterisation of **2.4A[PF₆]** and **2.4B[PF₆]** by IR, ¹H and ³¹P NMR, HRMS, and elemental analysis. Key data is summarized in Tables 2.2.3 and 2.2.4.

Infrared Spectroscopy. IR spectroscopy of π conjugated trimethyl silyl acetylenes is interesting, because it provides insight into the degree of delocalisation across the triple bond. As shown in Figure 2.2.4, conjugation from a π delocalised network across an acetylene towards the hyperpolarisable trimethyl silyl group results in a decrease in the effective C_{sp}-C_{sp} bond order. Changing electron-withdrawing effects within the π network is, therefore, expected to change the frequency of the IR acetylene stretch.

Figure 2.2.4. Resonance description of π delocalisation across an ethynyl linker.



The IR ethynyl stretch occurs at one and the same frequency for both of the phenyl sandwich complexes, **2.1** and **2.2**, despite the fact that **2.1** contains a weak electronic donor conjugated with a weak acceptor. Were there effective overlap between donor and acceptor across the ethynyl linker and the phenyl ring, a decrease in IR stretch would have been

expected. This suggests that there is neither effective overlap nor π delocalisation across the ethynyl linker in **2.1**.

Table 2.2.3. Key IR data for organoruthenium sandwich complexes and their organic precursors.*

Compound	IR ν C \equiv C	Organic precursor	IR ν C \equiv C	ref
2.1 [PF ₆] ^a	2167	<i>p</i> -trimethylsilylethynyl toluene	2160	45
2.2 [PF ₆] ^a	2167	1,4-di(trimethylsilylethynyl) benzene	2155	46
2.3A [PF ₆] ^b	2163	1,4-di(trimethylsilylethynyl) naphthalene	2155	47
2.3B [PF ₆] ^b	2151			
2.4A [PF ₆] ^b	2164	1-trimethylsilylethynyl naphthalene	2147	47
2.4B [PF ₆] ^b	2155			

*measured as nujol mulls between KBr windows.

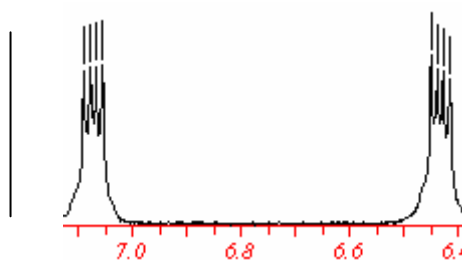
The IR data for the two isomers of the naphthyl mono- and bisacetylenes **2.4**[PF₆] and **2.3**[PF₆], respectively provide interesting insight. In both cases, the **A** isomer acetylene stretch occurs at a higher frequency (by 9 and 12 cm⁻¹, respectively) than that of the **B** isomer. This indicates that the naphthyl π electrons are more readily delocalized across the acetylene segment in the **B** isomers. All other factors being equal, this can be explained by the differing electron withdrawing effects of the arenophile in the two positions. On the one hand, the η^6 complexed ring electrons are imprisoned by the arenophile, which lowers their energy relative to those of the organic substrate, as does a classical electron withdrawing group,⁶ and reduces their capacity to be delocalised across an adjacent π conjugated system. On the other hand, the π aromatic electrons of the ring neighbouring the complexed one are raised in energy relative to the organic naphthyl species. As the **A** ring is directly adjacent to the acetylene(s), it is the π electrons of this ring whose polarisability is crucial for electronic conjugation with them. In brief, complexed **A** ring electrons are in an energy well (less polarisable), but when the **B** ring is complexed, the **A** ring electrons are on an energy hill (more polarisable).

The comparison between phenyl species and naphthyl **A** derivatives reveals the role of aromaticity on the IR data. In going from phenyl to naphthyl, the IR stretch decreases by about 4 cm⁻¹. This difference is relatively small and may be due to nothing more than the

increased mass of the naphthyl versus the phenyl. However, it may indicate an increased degree of electronic delocalisation from the naphthyl segment to the trimethyl silyl group.

NMR Spectroscopy. The ^1H NMR spectra allow the easy characterisation of the series of novel sandwich compounds, as summarized by Table 2.2.4. For example, the phenyl species **2.1**[PF₆] and **2.2**[PF₆] are characterised by the upfield shift⁴⁸ of the aromatic protons to 6.16 and 6.28 ppm, respectively. For the naphthyl products, the complexed ring protons also appear below 7.2 ppm, while the free ring protons appear further downfield. Like its organic precursor, the 1,4-substituted naphthalene complex, **2.3B**[PF₆], is characterized by two nonclassical quartets, each integrating to two units for protons 5-8 of the unsubstituted naphthyl ring (see Figure 2.2.5). This simplification of the expected AB system into a single resonance, is probably due to accidental degeneracy.

Figure 2.2.5. Expanded view of the two nonclassical quartets observed for the **B** ring protons of **2.3B**[PF₆].



The ^1H NMR data, in addition to providing unambiguous structure elucidation for **2.1**[PF₆] and **2.2**[PF₆] as well as both isomers of **2.4**[PF₆] and **2.3**[PF₆] using the *ArH* chemical shifts, are in agreement with the above IR analysis. Let's refer back to Figure 2.2.3, in which three mesomers of a conjugated 1-trimethylsilyl, 2-aryl acetylene are illustrated. The mesomer furthest to the left contains a charge-separated state in which the highly polarisable trimethylsilyl group is positive and the aryl segment is negative. In such a mesomer, we would expect the ^1H NMR singlet of the former group to be deshielded, whereas the peaks attributed to the aryl group should be upfield shifted. Furthermore, if an arenophile were complexed onto this mesomer, we would expect its Cp* groups to be shielded versus the mesomer containing no charge separation. On the other hand, the

mesomer on the right-hand side of Figure 2.2.4 incorporates the opposite type of charge separation possible in such a molecule. The aryl bears a positive charge and the trimethyl silyl bears a negative one. In this case, the NMR peaks should be displaced in the opposite direction; the aryl peaks should be deshielded and those of the protecting group should be upfield shifted. Furthermore, the methyl groups of the arenophile complexed onto this mesomer should display peaks that are downfield shifted.

Table 2.2.4. Key ^1H NMR data for organoruthenium sandwich complexes.

Compound ^a	^1H NMR ArH	^1H NMR C ₅ Me ₅	^1H NMR SiMe ₃
2.1[PF₆]^a	6.16 (m, 4H, ArH)	2.09 (s, 15H)	0.38 (s, 9H)
2.2[PF₆]^a	6.28 (s, 4H, ArH)	2.04 (s, 15H)	0.33 (s, 18H)
2.3A[PF₆]^b	7.84 (s, 4H, ArH ₅₋₈) 6.28 (s, 2H, ArH _{2,3})	1.53 (s, 15H)	0.37 (s, 18H)
2.3B [PF₆]^b	7.73 (s, 2H, ArH _{2,3}) 6.80 (nonclassical q, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, 2H, ArH _{5,8}) 6.29 (nonclassical q, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, 2H, ArH _{6,7})	1.70 (s, 15H)	0.34 (s, 18H)
2.4A[PF₆]^b	7.81-7.69 (m, ArH ₅₋₈) 6.72 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ Hz, 1H, ArH ₄) 6.22 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H, ArH ₃) 6.05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H, ArH ₂)	1.61 (s, 15H)	0.39 (s, 9H)
2.4B[PF₆]^b	7.81 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 1H, ArH ₃) 7.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 2H, ArH _{2,4}) 6.75 (m, 1H, ArH ₅); 6.64 (m, 1H, ArH ₈) 6.15 (m, 2H, ArH _{6,7})	1.70 (s, 15H)	0.36 (s, 9H)

^ain acetone-*d*₆ ^b in CDCl₃

Table 2.2.4 lists the experimental NMR results for the novel compounds. The comparison between phenyl species and naphthyl **A** derivatives reveals the role of aromaticity on the ^1H NMR data. The ($\eta^5\text{-Cp}^*$) ligands are deshielded (by about 0.5 ppm) in the phenyl species versus the naphthyl analogues. Furthermore, the trimethyl silyl group of **2.2[PF₆]** is shielded. This is explained using the same hypothesis used to account for the IR data; the electrons are more readily delocalized from the less aromatic naphthyl ligand than the phenyl one. In other words, the mesomer on the left of Figure 2.2.4 is more important for the former structures. This is logical, because as the aromaticity of a group decreases, so does its

hardness, η . As the hardness decreases, so does the ionisation potential and/or electron affinity, as shown in Equation 2.2.1.⁴⁹ In other words, as the hardness of a group decreases, the polarisability of its electrons increases. Therefore, the naphthyl group in our sandwich complexes is shown to be more polarisable than the phenyl one, as expected.

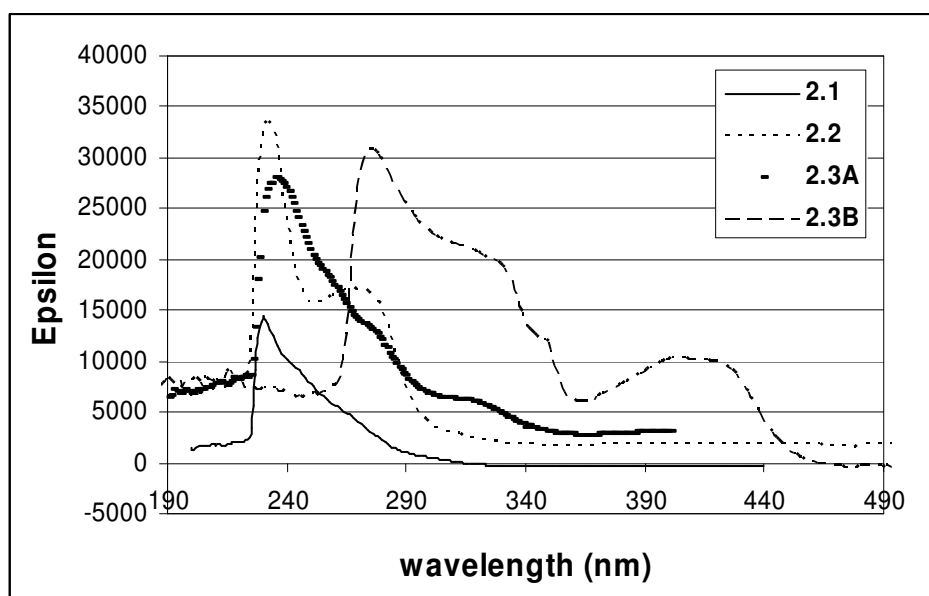
Equation 2.2.1. Relation between hardness, electron affinity and ionisation potential.

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A)$$

Another interesting comparison can be made between the **A** and **B** isomers of the two naphthyl derivatives. Note that the trimethyl silyl groups of both **B** naphthyl isomers are *shielded* with respect to the same groups in both **A** species. A related fact : the η^5 -Cp* groups are *deshielded* in **B** versus **A**. In other words, the substituted ring aryl electrons of the **B** isomers are more polarisable with electrons being delocalized from the substituted aryl rings to the trimethyl silyl termini across the acetylene linkers.

UV/Visible Spectroscopy. UV/visible absorption spectra were recorded in the LF and MLCT spectral regions (Figure 2.2.6). These results are summarized in Table 2.2.5. The

Figure 2.2.6. UV/Visible absorption spectra for **2.1**[PF₆], **2.2**[PF₆], **2.3A**[PF₆], and **2.3B**[PF₆].*



* All samples measured in dichloromethane.

wavelength of maximum absorption for the naphthyl species exhibits a red shift relative to those of novel and known (η^5 -Cp*)Ru⁺ phenyl sandwich complexes⁸. Furthermore, the spectra for naphthyl compounds are more complex than those for phenyl analogues, which consist of one intense peak and one shoulder or low intensity peak at lower energy. The novel compounds also absorb more intensely than known aryl sandwich complexes of this type (see Table 2.2.5). This may reflect an increased degree of metal-ligand orbital mixing.³⁴ This could be due to a large contribution from conjugation with the C2-TMS groups.

Table 2.2.5. UV/Vis absorption spectral data for **2.1**[PF₆], **2.2**[PF₆], **2.3A**[PF₆], and **2.3B**[PF₆].

Compound	λ_{max} (nm)	$\epsilon/10^3$ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)
2.1 [PF ₆] ^a	231, 246(sh), 268(sh)	14.2, 8.8, 4.4
2.2 [PF ₆] ^a	233, 270	33.4, 17.1
2.3A [PF ₆] ^a	237, 257(sh), 276(sh), 313(sh)	27.7, 18.2, 12.9, 6.2
2.3B [PF ₆] ^a	277, 324(sh), 349(sh), 413	30.6, 20.2, 11.9, 10.1
[(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -C ₆ H ₆)] ^{+b}	321(sh)	0.22
[(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -C ₆ H ₃ Me ₃)] ^{+b}	326(sh)	0.20
[(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -naphthalene)] ^{+c}	365(sh)	0.76
[(η^5 -Cp*)Ru(η^6 -anthracene)] ^{+c}	480(sh)	2.4

^a At 298 K, dichloromethane. ^b At 298 K, acetonitrile.³⁴ ^c At 298 K, solvent unidentified.³⁴

The naphthyl compounds both show a low intensity band that is red shifted with respect to the larger absorptions seen also in the phenyl derivatives. It is likely that these compounds undergo d-d transitions or a MLCT excitations.³⁴ The large bathochromic shift of the bands for **2.3B** relative to the phenyl derivatives and the **A** isomer is very interesting and merits further exploration and calculations. This shift amounts to 40 nm for the highest and 100 nm for the lowest energy band vs the **A** isomer. Similarly exaggerated shifts were observed as a function of arenophile location for the naphthyl monoiron sandwich complexes discussed in Chapter 3. We believe that the differing degrees of conjugation between the C2-TMS orbitals and the aryl ones contribute largely to the observed bathochromic shift. This hypothesis is in agreement with IR and NMR data reported above, but theoretical calculations should be performed.

2.2.4. Conclusion.

In conclusion, the series of novel sandwich complexes was obtained in high yields using well known reactions adapted to each case. The regioselectivities of the reactions were also studied in the cases of the naphthyl derivatives and were found to be quite sensitive to small changes in temperature. The data identifies the **B** isomer as the kinetic product and the **A** isomer as the thermodynamic one for compound **2.3**, for which regiopure samples of both **2.3A**[PF₆] and **2.3B**[PF₆] were obtained.

Finally, the (η^5 -Cp*) Ru⁺ arenophile was found to act as a gate to the flow of π electrons between para-substituted termini. When it is complexed onto the phenyl or **A** naphthyl ring, the gate is closed. On the contrary, when it is complexed onto the **B** naphthyl ring, the gate is open. The physical reason for this is attributed to the increased polarisability of the uncomplexed naphthyl rings and the decreased polarisability of the complexed rings versus the organic precursors. UV, IR and NMR findings support this interpretation. It is also interesting to note that the phenyl sandwich complexes display similar behavior to the naphthyl **A** species.

Future work could include the discovery of the mechanism of the formation of **2.3A**[PF₆]. I would also be interested to collaborate with some theoreticians on these compounds. Firstly, calculations of these species would clarify the nature of the affect the arenophile has upon the conjugation across the substituted aryl ring. Secondly, MO calculations would provide complementary information that would enable the interpretation of the UV spectra.

2.2.5. Experimental Section.

General Data. Manipulations of air-sensitive compounds were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, toluene, and pentane were dried and deoxygenated by distillation from sodium/benzophenone ketyl. Dichloromethane, dichloroethane, and acetonitrile were distilled under argon from P₂O₅

and then from Na₂CO₃. The following compounds were prepared using published procedures: *p*-trimethylsilylethynyl toluene,⁴⁵ 1,4-di(trimethylsilylethynyl) benzene,⁴⁶ 1,4-di(trimethylsilylethynyl) naphthalene,⁴⁷ 1-trimethylsilylethynyl naphthalene,⁴⁷ and [(η⁵-Cp*)Ru(CH₃CN)₃][PF₆]^{3, 7} which was prepared in three steps starting from RuCl₃·3H₂O. Infrared spectra were obtained as Nujol mulls or as films between KBr windows with a Bruker IFS28 FTIR infrared spectrophotometer (4000-400 cm⁻¹). UV-visible spectra were recorded on an UVIKON XL spectrometer. ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectra were recorded on Bruker DPX200 and Advance 500 multinuclear NMR spectrometers at ambient temperature. Chemical shifts are reported in parts per million (δ) relative to tetramethylsilane (TMS), using the residual solvent resonances as internal references. Coupling constants (*J*) are reported in hertz (Hz), and integrations are reported as numbers of protons. The following abbreviations are used to describe peak patterns: s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, dt = triplet, q = quartet, m = multiplet. ¹H and ¹³C NMR peak assignments are supported by the use of COSY, HMQC, and HMBC experiments. High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a high-resolution ZabSpec TOF VG analytical spectrometer operating in the ESI⁺ mode, at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO), Rennes. Polyethyleneglycol (PEG) was used as internal reference and dichloromethane was used as solvent. All mass measurements refer to peaks for the most common isotopes (¹H, ¹²C, ²⁸Si, ³¹P, and ¹⁰²Ru). Elemental analyses were conducted on a Thermo-FINNIGAN Flash EA 1112 CHNS/O analyzer by the Microanalytical Service of the CRMPO at the University of Rennes 1, France, and by Ilse Beetz Microanalytisches Laboratorium, Kronach, Germany.



Cp*)Ru(CH₃CN)₃][PF₆] (0.251 g, 0.5 mmol) and paratrimethylsilylethynyl toluene (0.259 g, 0.5 mmol) were combined with 17 mL of CH₂Cl₂. This orange solution was stirred for 4 hours at RT, protected from light, during which time the color became more and more yellow. This air-stable solution was then filtered, and the filtrate was partially precipitated with

diethyl ether. The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried *in vacuo* to yield 0.170 g (0.340mmol, 68% yield) of white powder. HRMS(ESI+): calcd for $C_{22}H_{31}Si^{102}Ru$ (C^+): theoretical m/z 425.12385, experimental m/z 425.1241. FT-IR (v, Nujol, cm^{-1}): 2167 (s, $C\equiv C$). 1H NMR (acetone- d_6 , 200 MHz): δ 6.16 (m, 4H, ArH); 2.40 (s, 3H, $ArCH_3$); 2.09 (s, 15H, C_5Me_5); 0.38 (s, 9H, $SiMe_3$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 , 50.3 MHz): δ 90.50 (s, C_5Me_5); 97.29 (s, *o*- $ArC\equiv C$); 89.37 (s, *o*- $ArCH_3$); 101.8, 97.96, 84.45 (s, *ipso*- $ArC\equiv C$, s $ArC\equiv C$, and s, $ArC\equiv C$); 80.0 (s, *ipso*- $ArCH_3$); 18.26 (s, $ArCH_3$); 9.71 (C_5Me_5); -0.50 (s, $SiMe_3$). ^{31}P NMR (acetone- d_6 , 81 MHz): δ -143.0 (h, $^2J_{PF} = 708$ Hz). Anal. Calcd for $C_{22}H_{31}F_6SiPRu$: C, 46.39; H, 5.49. Found: C, 46.07; H, 5.64.



$Cp^*)Ru(CH_3CN)_3][PF_6]$ (0.251 g, 0.5 mmol) and 1,4-di(trimethylsilylethynyl) benzene (0.271 g, 1 mmol) were combined with 15 mL of CH_2Cl_2 . This brownish orange solution was stirred for 24 h at RT, protected from light, and then heated to reflux for a second night. This air-stable solution was then filtered, and the filtrate was partially precipitated with diethyl ether. The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried *in vacuo* to yield 0.215 g (0.322mmol) of white powder (65% yield). HRMS(ESI+): calcd for $C_{26}H_{37}Si_2^{102}Ru$ (C^+): theoretical m/z 507.14773, experimental m/z 507.1508. FT-IR (v, Nujol, cm^{-1}): 2167 (s, $C\equiv C$). 1H NMR (acetone- d_6 , 200 MHz): δ 6.28 (s, 4H, ArH); 2.04 (s, 15H, C_5Me_5); 0.33 (s, 18H, $SiMe_3$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 , 50.3 MHz): δ 98.47 (s, *o*- $ArC\equiv C$); 99.63, 98.90, and 85.46 (s, *ipso*- $ArC\equiv C$; s, $ArC\equiv C$; and s, $ArC\equiv C$, individual assignments unknown); 90.86 (s, C_5Me_5); 9.44 (s, C_5Me_5); -0.51 (s, $SiMe_3$). ^{31}P NMR (acetone- d_6 , 81 MHz): δ -143.0 (h, $^2J_{PF} = 708$ Hz).

$[(\eta^5-Cp^*)Ru(\eta^6-1,4-C_8H_6(C\equiv C-SiMe_3)_2)][PF_6] \quad (2.3A[PF_6])$. A several month old batch of $[(\eta^5-Cp^*)Ru(CH_3CN)_3][PF_6]$ (0.060 g, 0.12 mmol) and excess 1, 4-(trimethylsilylethynyl) naphthalene (0.060 g, 0.19 mmol, 1.6 equiv) were combined with 5 mL of CH_2Cl_2 . This orange solution was stirred for 4 hours at 0°C, during which time the

color became more and more orange. This air-sensitive solution was then filtered into a second schlenk, and the filtrate was concentrated and partially precipitated with diethyl ether. The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried in vacuo to yield 0.050 g (0.071 mmol, 59% yield) of a bright yellow powder. HRMS(ESI+): calcd for $C_{30}H_{39}Si_2^{102}Ru$ (C^+): theoretical m/z 557.1634, experimental m/z 557.1643. FT-IR (ν , Nujol, cm^{-1}): 2163 (s, $C\equiv C$). 1H NMR (acetone- d_6 , 500 MHz): δ 8.06 (m, 4H, $ArH_{5,8}$); 6.53 (s, 2H, $ArH_{2,3}$); 1.67 (s, 15H, C_5Me_5); 0.44 (s, 18H, $SiMe_3$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 , 125 MHz): δ 132.5 (s, $C_{Naphth. 6,7}$); 126.2 (s, $C_{Naphth. 5,8}$); 103.1 (s, $ArC\equiv C$); 97.2 (s, $C_{Naphth. 9, 10}$); 95.1 (s, $ArC\equiv C$); 94.5 (s, C_5Me_5); 91.4 (s, $C_{Naphth.2,3}$); 81.6 (s, $C_{Naphth. 1,4}$); 7.42 (s, C_5Me_5); -1.29 (s, $SiMe_3$). ^{31}P NMR (acetone- d_6 , 81 MHz): δ -143.0 (h, $^2J_{PF} = 708$ Hz).

$[(\eta^5-C_p^*)Ru(\eta^6-1,4-C_8H_6(C\equiv C-SiMe_3)_2)][PF_6]$ (2.3B[PF6]). $[(\eta^5-C_p^*)Ru(CH_3CN)_3][PF_6]$ (0.251 g, 0.5 mmol) and 1, 4-(trimethylsilylethynyl) naphthalene (0.162 g, 0.5 mmol) were combined with 5 mL of CH_2Cl_2 . This orange solution was stirred for 4 hours at 0°C, during which time the color became more and more orange. This air-sensitive solution was then filtered into a second schlenk, and the filtrate was concentrated and partially precipitated with diethyl ether. The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried in vacuo to yield 0.290 g (0.413 mmol, 83% yield) of a bright yellow powder. HRMS(ESI+): calcd for $C_{30}H_{39}Si_2^{102}Ru$ (C^+): theoretical m/z 557.1634, experimental m/z 557.1636. FT-IR (ν , Nujol, cm^{-1}): 2151 (s, $C\equiv C$). 1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 7.73 (s, 2H, $ArH_{2,3}$); 6.80 (nonclassical q, $^3J_{H-H} = 2.3$ Hz, 2H, $ArH_{5,8}$); 6.29 (nonclassical q, $^3J_{H-H} = 2.3$ Hz, 2H, $ArH_{6,7}$); 1.70 (s, 15H, C_5Me_5); 0.34 (s, 18H, $SiMe_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz): δ 133.4 (d, $^1J_{C-H} = 170$ Hz, $C_{Naphth. 2, 3}$); 121.4 (m, $C_{Naphth. 1, 4}$); 107.8 (m, $ArC\equiv C$); 99.2 (m, $ArC\equiv C$); 95.4 (m, $C_{Naphth. 9, 10}$); 95.1 (m, C_5Me_5); 89.2 (dd, $^1J_{C-H} = 180$ Hz, $^2J_{C-H} = 6.3$ Hz, $C_{Naphth.6, 7}$); 83.9 (dt, $^1J_{C-H} = 180$ Hz, $^2J_{C-H} = 5.0$ Hz, $C_{Naphth.5, 8}$); 9.46 (q, $^1J_{C-H} = 130$ Hz, C_5Me_5); -0.34 (q, $^1J_{C-H} = 120$ Hz, $SiMe_3$). ^{31}P NMR

(CDCl₃, 81 MHz): δ –142.9 (h, $^2J_{\text{PF}} = 708$ Hz). Anal. Calcd for C₃₀H₃₉RuSi₂: C, 51.34; H, 5.60. Found: C, 51.44; H, 6.00.

$[(\eta^5\text{-C}_p^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-1-C}_8\text{H}_7(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3))][\text{PF}_6]$ (2.4** $[\text{PF}_6]$).** $[(\eta^5\text{-C}_p^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ (0.251 g, 0.5 mmol) and 1-(trimethylsilylethynyl) naphthalene (0.112 g, 0.5 mmol) were combined with 10 mL of CH₂Cl₂ and stirred for 1.5 hour at room temperature. This air-sensitive, yellow solution was then filtered into a second Schlenk, concentrated and partially precipitated with diethyl ether. The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried in vacuo to yield 0.262 g (0.432 mmol, 86% yield) of a pale, yellow powder. HRMS(ESI+): calcd for C₂₅H₃₁Si¹⁰²Ru (C⁺): theoretical m/z 461.1239, experimental m/z 461.1244. FT-IR (v, Nujol, cm⁻¹): 2164 (s, C \equiv C_{isomer b}); 2155 (s, C \equiv C_{isomer a}). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): Isomer **A** δ 7.81-7.69 (m, ArH₅₋₈); 6.72 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$ Hz, 1H, ArH₄); 6.22 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H, ArH₃); 6.05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H, ArH₂); 1.61 (s, 15H, C₅Me₅); 0.39 (s, 9H, SiMe₃); Isomer **B** δ 7.81 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 1H, ArH₃); 7.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.1$ Hz, 2H, ArH_{2,4}); 6.75 (m, 1H, ArH₅); 6.64 (m, 1H, ArH₈); 6.15 (m, 2H, ArH_{6,7}); 1.70 (s, 15H, C₅Me₅); 0.36 (s, 9H, SiMe₃). ³¹P NMR (CDCl₃, 81 MHz): δ –142.92 (h, $^2J_{\text{PF}} = 708$ Hz). Anal. Calcd for C₂₃H₃₁RuSi: C, 49.54; H, 5.08. Found: C, 49.58; H, 5.16.

Acknowledgments. Prof. M. Tilset (Oslo, Norway) and M. Escadeillas (CRMPO, Rennes) are acknowledged for their help in acquiring elemental analyses. We are grateful to Dr.s Sourisak Sinbandhit, P. Jehan and P. Guénot (CRMPO, Rennes) for skillful assistance in recording 2-D NMR experiments and high resolution mass spectra, respectively. Financial support from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the University of Rennes 1, and the Ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MENESR, grant for J. S.-T.) are gratefully acknowledged.

References.

- ¹ (a) *Modern Arene Chemistry*; Astruc D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002. (b) *Topics in Organometallic Chemistry*; Kündig, E. P., Ed.; Springer: Berlin, 2004.
- ² Kündig, E. P. dans Ref. 1b, pp. 3 - 20.
- ³ Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698-1719.
- ⁴ (a) Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1984**, *3*, 274-278. (b) Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Chem. Lett.* **1984**, 1161-1164.
- ⁵ (a) Koelle, U.; Kossakowski, J.; Klaff, N.; Wesemann, L.; Englert, U.; Herberich, G. E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 690-691. (b) Koelle, U.; Kossakowski, J. *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 225.
- ⁶ Fagan, P. J.; Mahoney, W. S.; Calabrese, J. C.; Williams, I. D. *Organometallics* **1990**, *9*, 1843-1852.
- ⁷ Mbaye, M. D.; Demerseman, B.; Renaud, J.-L.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 835-841.
- ⁸ Schrenk, J. L.; McNair, A. M.; McCormack, F. B.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3501-3504.
- ⁹ Steinmetz, B.; Schenk, W. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 943-946.
- ¹⁰ (a) Chaudret, B.; Jalon, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 711-713. (b) Chaudret, B.; Jalon, F. A.; Perez-Manrique, M.; Lahoz, F.; Plou, F. J.; Sanchez-Delgado, R. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 331-338.
- ¹¹ Chavez, I.; Cisternas, A.; Otero, M.; Roman, E.; Müller, U. *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 658-666.
- ¹² Vecchi, P. A.; Alvarez, C. M.; Ellern, A.; Angelici, R. J.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Organometallics* **2005**, *24*, 4543-4552.
- ¹³ Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127-133.
- ¹⁴ Koelle, U.; Kossakowski, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 549-551.
- ¹⁵ Loren, S. D.; Champion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Bursten, B. E.; Luth, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4712-4718.
- ¹⁶ Koelle, U.; Kossakowski, J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 383-398.
- ¹⁷ Koelle, U.; Wang, M. H. *Organometallics* **1990**, *9*, 195-198.
- ¹⁸ (a) Koelle, U. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1313-1334. (b) Chaudret, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 268-279.
- ¹⁹ Hamon, J.-R.; Astruc, D.; Michaud, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 758-766.
- ²⁰ Catheline, D.; Astruc, D. *Organometallics* **1984**, *3*, 1094-1100.

- ²¹ (a) Trujillo, H. A.; Casado, C. M.; Ruiz, J.; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5674-5686. (b) Casado, C. M.; Wagner, T.; Astruc, D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 143-145. © Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 287-298.
- ²² Ruiz, J.; Astruc, D. *C. R. Acad. Sci., Ser Iic* **1999**, *2*, 205-208.
- ²³ Xia, A.; Selegue, J. P.; Carrillo, A.; Brock, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3973-3974.
- ²⁴ Alonso, B.; Blais, J.-C.; Astruc, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 1001-1003.
- ²⁵ Kriesel, J. W.; König, S.; Freitas, M. A.; Marshall, A. G.; Leary, J. A.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12207-12215.
- ²⁶ He, X. D.; Chaudret, B.; Dahan, F.; Huang, Y.-S. *Organometallics* **1991**, *10*, 970-979.
- ²⁷ Koelle, U.; Wang, M. H.; Raabe, G. *Organometallics* **1991**, *10*, 2573-2577.
- ²⁸ Wheeler, D. E.; Hill, S. T.; Milos, S.; Williams, J. D.; Johnson, J. D. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 83-87.
- ²⁹ Wheeler, D. E.; Baetz, N. W.; Holder, G. N.; Hill, S. T.; Milos, S.; Luczak, K. A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *328*, 210-217.
- ³⁰ Koelle, U.; Hornig, A.; Englert, U. *Organometallics* **1994**, *13*, 4064-4066.
- ³¹ Dembek, A. A.; Fagan, P. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3741-3745.
- ³² Jaouen, G.; Vessieres, A.; Buttler, I. S. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 361-369 et références citées.
- ³³ (a) Urbanos, F.; Halcrow, M. A.; Fernandez-Baeza, J.; Dahan, F.; Labroue, D.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3484-3493. (b) Halcrow, M. A.; Urbanos, F.; Chaudret, B. *Organometallics* **1993**, *12*, 955-957.
- ³⁴ McNair, A. M.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2519-2527.
- ³⁵ Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; O'Connor, J. M.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4781-4782.
- ³⁶ Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; O'Connor, J. M.; Siegel, J. S. *Chem. Commun.* **2004**, 950-951.
- ³⁷ Chavez, I.; Otero, M.; Román, E.; müller, U. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 369-378.
- ³⁸ Vecchi, P. A.; Alvarez, C. M.; Ellern, A.; Angelici, R. J.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4497-4500.
- ³⁹ Nolan, S. P.; Martin, K. L.; Stevens, E. D.; Fagan, P. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 3947-3953.
- ⁴⁰ Ward, M. D.; Caspar, J. V.; Calabrese, J. C.; Krusic, P. J.; Fagan, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2981-2983.
- ⁴¹ Wheeler, D. E.; Hill, S. T.; Carey, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 157-161.

- ⁴² (a) Treichel, P. M.; Kirss, R. U. *Organometallics* **1987**, 6, 249-254. (b) Deubzer, B.; Fritz, H. P.; Kreiter, C. G.; Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 289-299.
- ⁴³ Ruiz, J. ; Ogliaro, F. ; Saillard, J.-Y. ; Halet, J.-F. ; Varret, F. ; Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11693-11705.
- ⁴⁴ (a) Gusev, O. V.; Ievlev, M. A.; Peterleitner, M. G.; Peregodova, S. M.; Denisovich, L. I.; Petrovskii, P. V.; Ustynyuk, N. A. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 1601-1607. (b) Gusev, O. V.; Ievlev, M. A.; Peterleitner, M. G.; Peregodova, S. M.; Denisovich, L. I.; Petrovskii, P. V.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 57-66. © Gusev, O. V.; Ievlev, M. A.; Peganova, T. A.; Peterleitner, M. G.; Petrovskii, P. V.; Oprunenko, Y. F.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 93-100.
-
- ⁴⁵ Perez, I.; Perez Sestelo, J.; Sarandeses, L. A. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1267-1269.
- ⁴⁶ Lydon, D. P.; Porres, L.; Beeby, A.; Marder, T. B.; Low, P. J. *New J. Chem.* **2005**, 29, 972-976.
- ⁴⁷ John, J. A.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15515-15534.
- ⁴⁸ Hubig, S. M.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 831-873.
- ⁴⁹ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Adv. Org. Chem. Part A: Structure and Mechanisms*, **2000**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

Chapitre 3

Effets stéréo-électroniques du greffon arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺ coordonné aux complexes σ -arylacétylures organofers riches en électron, et migration haptotropique induite par processus redox :
une approche vers des mémoires moléculaires binaires

Chapter 3

Stereoelectronic Effects of the Arenophile (η^5 -Cp*)Ru⁺ in Electron Rich σ -Arylacetylide Iron Complexes Including Redox-Driven Haptotropic Rearrangement: an approach towards readable binary molecular memory components

- 3. Effets stéréo-électroniques du greffon arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺⁺ coordonné aux complexes σ -arylacétylures organofers riches en électron, et migration haptotropique induite par processus redox : une approche vers des mémoires moléculaires binaires**
- 3. Stereoelectronic Effects of the Arenophile (η^5 -Cp*)Ru⁺ in Electron Rich σ -Arylacetylide Iron Complexes Including Redox-Driven Haptotropic Rearrangement: an approach towards readable binary molecular memory components**

3.1 Introduction

Le vaste potentiel de l'utilisation future des molécules en tant que « synthons » de dispositifs de taille nanométrique inspire les chimistes pour concevoir et caractériser des composés capables d'exécuter des fonctions utiles dans un nanodispositif jusqu'ici hypothétique. Plus précisément, dans le domaine de l'électronique moléculaire¹, on prépare des nanofils² et nanointerrupteurs³ qui peuvent potentiellement stocker ou traiter de l'information⁴. Malgré le fait que la caractérisation des nanodispositifs reste un problème difficile, que ce soit au sein d'une seule molécule dans une nanojonction ou à travers des méthodes indirectes employées ici et ailleurs, les propriétés électroniques⁵ des nanodispositifs sont publiées et comparées de plus en plus souvent .

Dans cette introduction, nous discuterons d'abord quelques résultats rapportés dans la littérature par rapport aux models de fils moléculaires mononucléaires à base de $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}]$. Nous décrirons en particulier les méthodes développées pour élucider les propriétés électroniques ainsi que l'effet de l'aromaticité de l'espaceur sur ces propriétés. Enfin, nous aborderons le domaine du réarrangement haptotropique internoyau des métaux de transition en solution ainsi qu'à l'état solide. Cette introduction servira à la compréhension des nouveaux résultats décrits dans ce chapitre et le suivant.

3.1.1 Les modèles de fils moléculaires monofers.

Des découvertes théoriques⁶ et expérimentales⁷ publiées au cours des années récentes ont démontré l'intérêt des complexes organofers mononucléaires incorporant une terminaison $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}]$ électro-active σ -liée à un espaceur phényle ethynyle para-substitué (Figure 3.1.1) en tant que très bons modèles de fils moléculaires. Ces complexes, dans lesquels le substituant R varie de l'hydrogène aux donneurs et accepteurs courants, ont fait l'objet de plusieurs études depuis leur apparition dans la littérature en 2000. Nous appellerons ce type de composé 'type 1' afin de faciliter les comparaisons avec les nouveaux complexes monofers présentés dans ce chapitre.

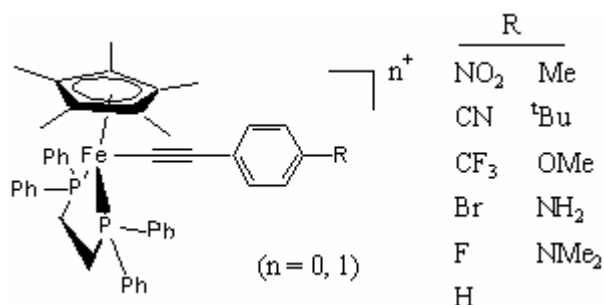
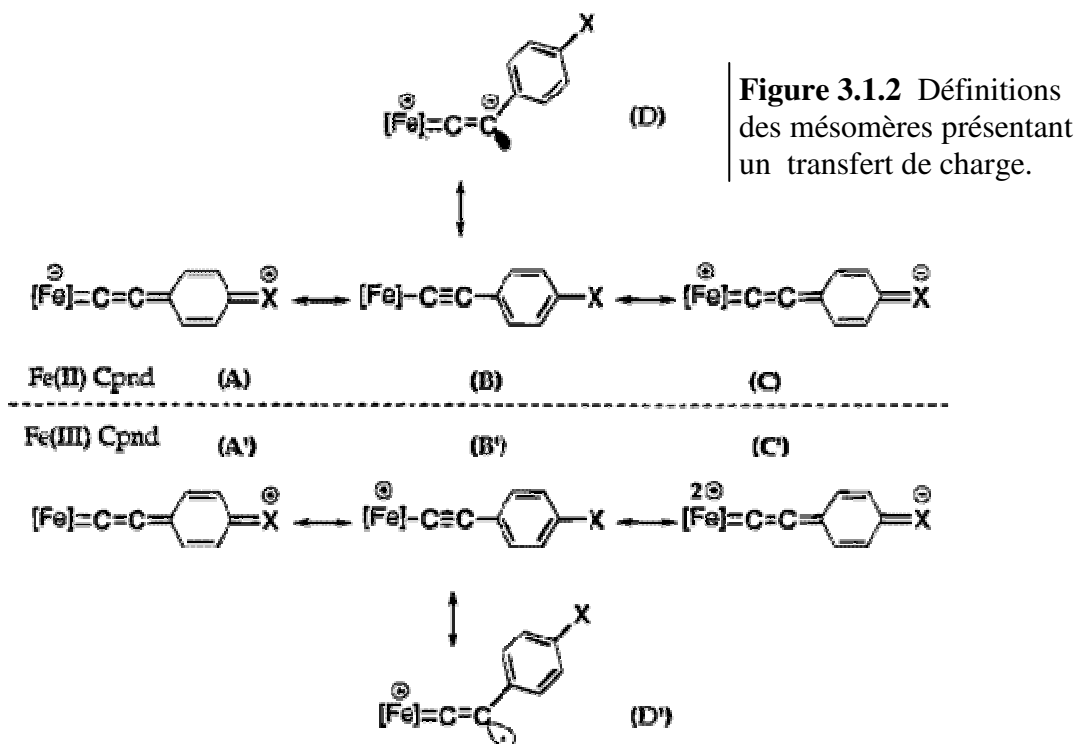


Figure 3.1.1 Définition des composés de type 1.

Des réactions de type métalla-Sonogashira ont permis la synthèse des complexes organofers neutres de type 1, sauf dans le cas du substituant N,N-diméthyleamino pour lequel la complexation du $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{FeCl}]$ par l'alcyne vrai était plus adaptée. Les complexes oxydés, dans lesquels l'état d'oxydation du métal est Fe[III], est réalisables à partir des composés neutres correspondants et du sel de ferricinium. La plupart de ces produits sont caractérisés par les spectroscopies courantes et de nombreuses structures cristallographiques ont été résolues.

Afin d'en tirer les leçons générales qui vont réapparaître dans les prochains chapitres, nous tenons à résumer comment les caractérisations des composés mènent aux élucidations de leurs capacités à transférer des électrons. Premièrement, les structures radiocristallographiques avec les spectres IR permettent, quand elles sont disponibles, de mettre en évidence l'importance des mésomères cumuléniques de types A, C et D (Figure 3.1.2). Dans ces mésomères, un

électron est transféré d'une terminaison du composé vers l'autre, et c'est pourquoi ils contribuent à une communication électronique forte. Cette information est également disponible dans le spectre IR, car l'absorption due à l'étirement de la triple liaison est une fonction de l'ordre de cette liaison. Pour des composés ayant des masses terminales du même ordre de grandeur, la fréquence d'absorption augmente avec l'ordre de la liaison.



La communication électronique forte entraîne également un déplacement significatif entre la bande d'absorption MLCT dans le spectre UV/visible pour un composé Fe[II] et la transition LMCT pour le composé de Fe[III]. Cette fréquence est une fonction de la différence énergétique entre les orbitales HOMO ou SOMO d'une part, et LUMO d'autre part. Notons que cette différence est liée au degré de réarrangement *géométrique* entre les deux états d'oxydation. Plus ce déplacement est petit, moins l'environnement électronique du composé entier est perturbé par l'enlèvement d'un électron sur un atome de fer. En général, les composés ayant une communication électronique importante font preuve de répercussions géométriques étendues sur un plus grand volume du composé en réponse à une perturbation électronique. En revanche, les

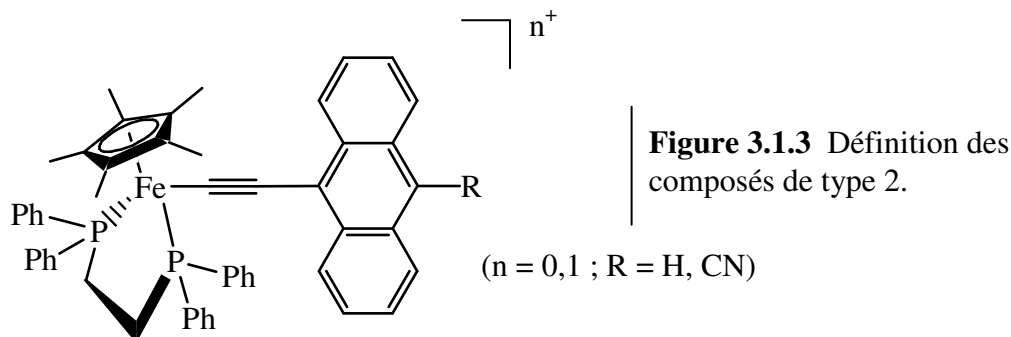
composés n'étant pas capables de transmettre de l'information électronique d'un bout à l'autre du composé ne subissent pas de perturbations géométriques étendues.

En fin, les potentiels redox d'un composé du type 1 nous permettent de constater le degré de communication à travers un espaceur entre une terminaison organofer et un donneur ou accepteur. En d'autres termes, si les orbitales d'un atome de fer sont perturbées par une donation électronique, celui-ci s'oxydera plus facilement qu'un atome de fer sous l'influence d'un accepteur.

La caractérisation de la famille de composés de type 1 a permis à Paul, Lapinte *et coll.* d'illustrer et de comparer les propriétés électroniques dans cette série de composés. Ces auteurs ont notamment utilisé des spectroscopies infrarouge et UV/visible ainsi que la voltamétrie cyclique et la cristallographie par rayons X. Pour les composés de Fe[II], toutes les fréquences des bandes IR des composés du type 1 augmentent en fonction du paramètre de Hammett σ^- du substituant R. Les voltamogrammes cycliques montrent une vague réversible à un électron ainsi qu'un processus irréversible près de la limite de la fenêtre du solvant. Soulignons que le potentiel redox de la vague réversible correspondant au couple Fe[II]/Fe[III] subit un déplacement anodique linéaire en fonction du paramètre de Hammett des groupes R. De plus, la fréquence de la bande MLCT se déplace d'une façon linéaire vers le rouge en fonction de σ^- . Une troisième relation de ce genre a été établie; il s'agit des déplacements chimiques de la RMN du ^{13}C des pics correspondant aux carbones alcyamiques qui se déplacent vers les champs faibles lorsque σ^- augmente. Au contraire des spectres IR des composés neutres, celles des complexes oxydés montrent des fréquences qui augmentent avec σ^- . En fait, tous les composés, à l'exception de celui dans lequel $\text{R} = \text{NO}_2$, sont caractérisés par une fréquence d'absorption moins importante dans le composé en Fe[II] que dans le dérivé oxydé.

Signalons aussi les expériences similaires qui ont été réalisées récemment au sein de notre laboratoire dans le cadre de la thèse de F. de Montigny.⁸ Ce travail rapporte l'étude de deux

analogues à base d'anthracène (Figure 3.1.3) ainsi que leurs homologues oxydés. La voie de synthèse, via le métalla-Sonogashira, était identique à celle employée dans le cas des dérivés phénylés.



Dans les spectres IR des dérivés du type 2 (Figure 3.1.3), les fréquences d'absorption sont diminuées par rapport aux analogues de type 1. De plus, de Montigny a rapporté une dépendance de la fréquence IR plus importante entre les composés de type 2 en fonction du substituant ou de l'état d'oxydation du fer. Ces faits indiquent un meilleur transfert électronique pour les composés anthracéniques que pour les dérivés phénylés. Ceci soutient l'hypothèse que l'aromaticité de l'espaceur influe sur la capacité d'un composé de transférer un électron d'une terminaison vers l'autre. Des comparaisons plus détaillées entre quelques composés de type 1 et 2 et les nouveaux composés de type naphthaléniques feront l'objet de la partie 3.2 de ce chapitre.

3.1.2 Réarrangements haptotropiques internoyaux (IHR) de complexes π naphthaléniques du greffon (η^5 -Cp*)Ru⁺.

Malgré les développements fructueux dans le domaine des glissements internoyau des métaux de transition, nous n'avons trouvé qu'un seul exemple dans la littérature chimique du glissement internoyau du greffon (η^5 -Cp*)Ru⁺.⁹ Il s'agit du système illustré par la Figure 3.1.4. En variant les solvants, températures et durées de la réaction, Matsuzaka et ses collaborateurs ont pu effectué des régioisomérisations à partir d'un complexe sandwich incorporant un fragment terminal diamide ruthénocyclique. Le premier produit, obtenu avec un rendement de 75 %, est formé lors d'une décomplexation initiale du greffon qui s'associe ensuite avec trois molécules

d'acétonitrile avant de se complexer sur le noyau externe du ligand hétéropolyaromatique. Le deuxième produit, par contre, obtenu en l'absence de solvant coordonnant, s'est formé en chauffant dans le toluène après un réarrangement haptotropique internoyau.

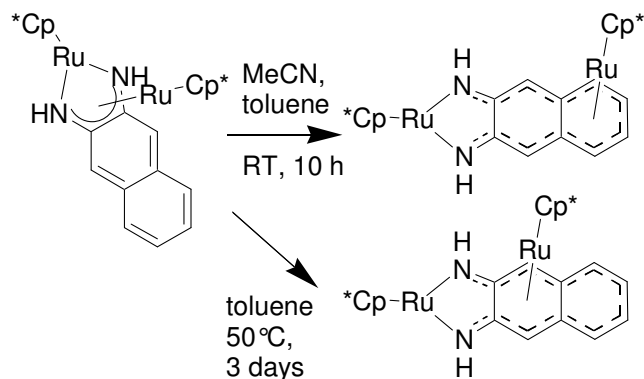


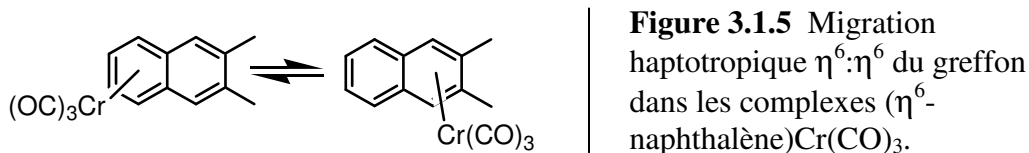
Figure 3.1.4 Premier réarrangement haptotropique $\eta^6:\eta^6$ de l'arénophile (η^5 -Cp*)Ru⁺ proposé par Matsuzaka et coll.⁹

Une fois arrivés à ces deux régioisomères, ces auteurs ont soumis chaque produit aux conditions de la formation de l'autre. Tous deux se sont avérés stables dans ces conditions ; aucun réarrangement haptotropique n'est observé. La stabilité du deuxième régioisomère en présence de l'acétonitrile chauffé jusqu'à 50° est inattendue, car cette stabilité en présence d'acétonitrile n'est pas observée pour d'autres complexes du genre $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-Ar})^+\text{X}^-]$ (Ar = benzène ou naphthalène ; X = contre ion) (voir l'introduction du Chapitre 2 et les références 34-35,40).

3.1.3 Réarrangements haptotropiques η^6 , η^6 internoyaux (IHR) de complexes π naphtaléniques incorporant le greffon chrome tricarbonyle (TCC).

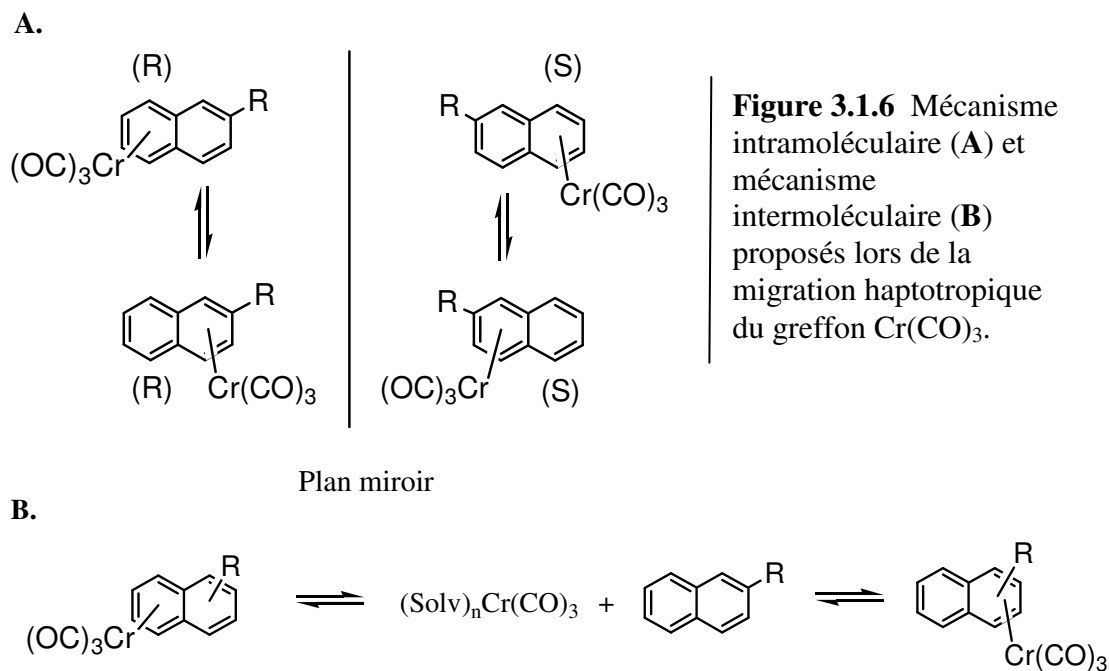
En 2000, Oprunenko a publié une revue qui fait une mise au point des résultats obtenus dans le domaine des réarrangements haptotropiques internoyaux (IHR)¹⁰. Son article rassemble des synthèses et structures des complexes π des ligands aromatiques polycycliques des métaux de transition. Les mécanismes, cinétiques et thermodynamiques de ces réarrangements sont traités. De plus, Oprunenko y définit le mode de classification des IHR proposé par Ustynyuk¹⁰ et retrouvé dans cette thèse. Le résumé suivant récapitule les principaux résultats décrits pour les

complexes (η^6 -naphthalène)Cr(CO)₃ qui subissent des IHR η^6 , η^6 faciles, définis par la Figure 3.1.5.



Les migrations internoyaux dans des complexes de naphthalène non substitué ne se prêtent pas aux études conventionnelles à cause de la dégénérescence des haptotropomères résultants. Par contre, les complexes π *non-symétriques* permettent aux chercheurs de suivre le processus dynamique par RMN ou par polarimétrie. La Figure 3.1.5 illustre, par exemple, le complexe formé entre le TCC et le 2,3-diméthyl-naphtalène qui subit des η^6 , η^6 -IHR réversibles autour de 100°C ($E_a \sim 30\text{kcal mol}^{-1}$)¹¹.

Deux mécanismes distincts, intra et intermoléculaires, peuvent être envisagés pour les η^6,η^6 -IHR sur le naphthalène comme ceux illustrés sur la Figure 3.1.6. Le mécanisme intramoléculaire entraîne la rétention de la configuration absolue des complexes caractérisés par



une chiralité planaire. Par contre, l'autre voie s'effectue en deux étapes en générant un complexe intermédiaire solvaté, puis un mélange racémique des complexes. Parmi les premières études mécanistiques, Oprunenko *et coll.* ont chauffé le $[(\eta^6\text{-2-méthyl-naphtalène})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ en présence du naphtalène perdeutééré dans la décaline (90°C , 40 h)¹². Dans ce cas, le mécanisme d' IHR s'est avéré intramoléculaire, car aucune formation du $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{D}_8)\text{TCC}]$ a eu lieu. Par contre, en ayant refait cette manipulation dans des solvants dérivés du benzène, les chercheurs ont observé la migration du trépied TCC vers l'arène monocyclique. La conclusion tirée est la suivante : la migration haptotropique du greffon arénophile $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est directement fonction du milieu réactionnel.

En outre, afin d'étudier les mécanismes de l'IHR, Oprunenko *et coll.* ont séparé des complexes chiraux par chromatographie sur colonne chirale¹³. En suite, ils ont soumis un énantiomère aux conditions de l'IHR dans des solvants non coordinants (C_6F_6 ou décane, 85°C , 40h)¹⁴ et ont observé la formation d'un mélange à l'équilibre des deux haptotropomères, tous deux étant énantiopurs ($K_{\text{eq}} [\text{A}]/[\text{B}] = 17.26$). Le manque de racémisation pendant la régioisomérisation indique un mécanisme intramoléculaire. Au contraire, le mécanisme de ce réarrangement est devenu intermoléculaire avec l'addition de 5% de THF, un réactif qui a entraîné la racémisation de plus de 75% du produit.

Les cinétiques du η^6 , η^6 -IHR de plusieurs dérivés du type $[(\eta^6\text{-1-R naphtyle})\text{TCC}]$ ou $[(\eta^6\text{-2-R naphtyle})\text{TCC}]$ ont été étudiés par RMN¹⁵. Pour l'ensemble des groupes R étudiés (R = SiMe_3 , Me, SnMe_3 , Br, Cl, D), l'énergie d'activation du réarrangement vaut 28.5 kcal/mol ($\pm 1 \text{ kcal}$).

Des calculs théoriques réalisés par la méthode de Hückel étendue par Albright *et coll.* ont suggéré qu'une liaison double exocyclique devrait promouvoir le η^6 , η^6 -IHR dans le complexe $[(\eta^6\text{-acénaphtyle})\text{TCC}]$ par rapport au dérivé naphtyle^{11b}. Ceci est dû à la diminution de l'énergie

d'activation causée par la présence du cycle à cinq chaînons (Figure 3.1.7). Le système méthylé illustré par la Figure 3.1.7 a fait l'objet d'études expérimentales.¹⁶ En accord avec les prédictions théoriques, la constante de vitesse du réarrangement est légèrement élevée par rapport aux dérivés analogues naphthaléniques.

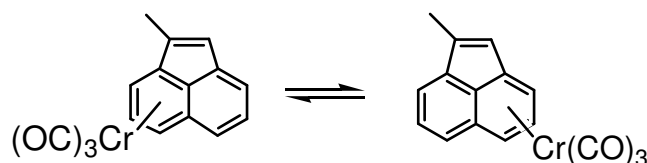


Figure 3.1.7 Réarrangement haptotrope internoyaux η^6, η^6 du TCC assisté par le cycle à cinq chaînons.

Une autre étude théorique (DFT) a prédit un état de transition de la migration haptotrope η^6, η^6 -IHR du type triméthylèneméthane illustré par la Figure 3.1.8.¹⁷ Pendant le réarrangement internoyau, le greffon arénophile, TCC, se déplace d'un côté ou l'autre. Pour plusieurs complexes monosubstitués, [1,2-R = H, Cl, Me, et SiMe₃], la différence d'énergie entre *a* et *b* trouve son maximum autour de 5 kcal mol⁻¹ et les énergies d'activation varient entre 28 et 34 kcal mol⁻¹.

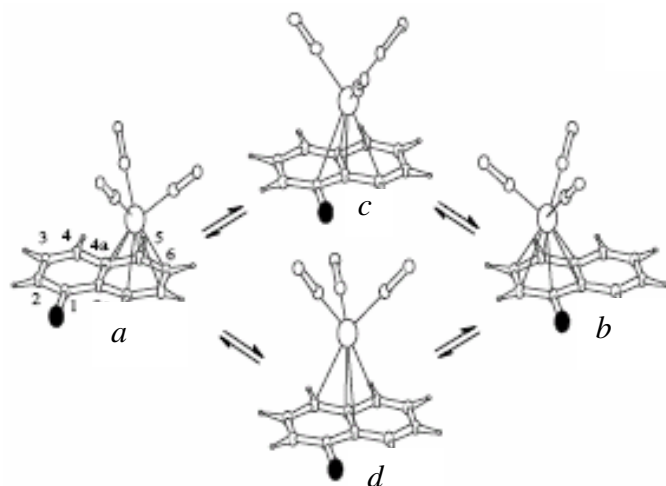
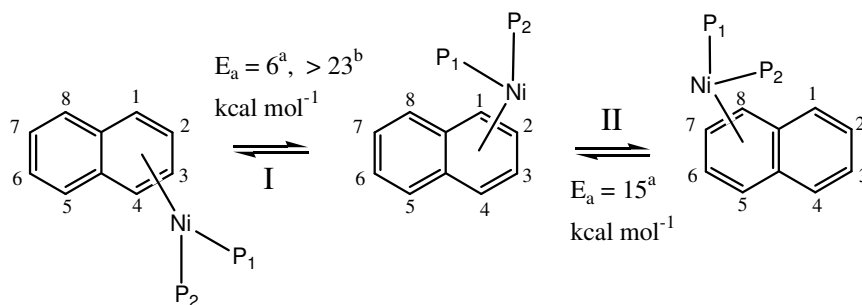


Figure 3.1.8. États de transition c et d prédits par le calcul DFT pour le réarrangement η^6, η^6 du greffon $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sur des naphthalènes monosubstitués.

3.1.4 Réarrangements haptotropiques η^2, η^2 des complexes (η^2 -naphthalène)(PR₃)₂Ni⁰

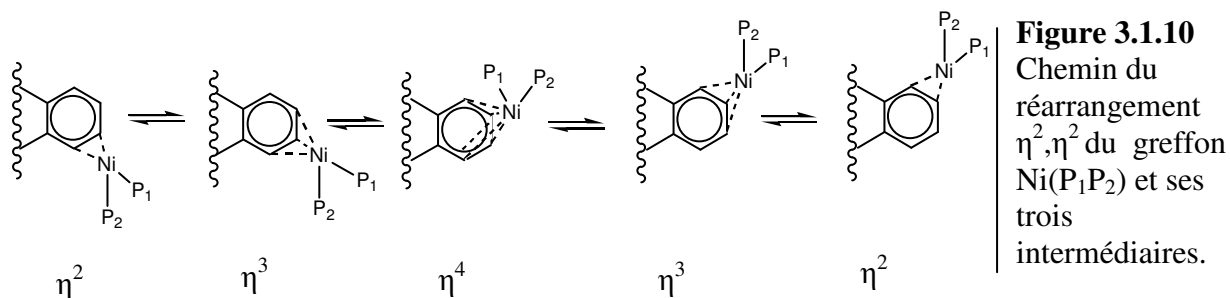
Puisque le but de nos travaux est la mise au point de dispositifs pour l'électronique moléculaire, et qu'un tel dispositif devra fonctionner à l'état solide, il est important de signaler des études sur les réarrangements haptotropiques sur le naphthalène et l'anthracène effectuées à

Figure 3.1.9 Réarrangements η^2, η^2 (I) intra- et (II) internoyaux avec E_a (a) en solution et (b) à l'état solide.



l'état solide. Tout d'abord, soulignons le travail de Benn *et coll.* illustré par la Figure 3.1.9 dont l'objet est la fluxionalité du $(\eta^2\text{-naphtalène})(^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{-}^i\text{Pr}_2\text{P})\text{Ni}^0$ ($n = 2,3$)¹⁸. Premièrement, la RMN uni- et bidimensionnelle en solution et à l'état solide des échantillons microcristallins ont montré que le naphtalène est coordonné avec une haptacité η^2 au nickel. Dans les deux états, le métal migre entre les positions 1,2 et 3,4 de l'arène. Ce processus s'avère intramoléculaire avec une énergie d'activation en dessous de 6 kcal mol⁻¹ en solution et au-dessus de 23kcal/mol à l'état solide. De plus, l'IHR entre les deux noyaux du naphtalène s'effectue en solution avec une énergie d'activation plus de deux fois plus importante que pour l'IHR intranoyau en solution. Notons que l'IHR n'a pas été observé à l'état solide.

La structure η^2 dans ce type de composé a été obtenue par Scott *et coll.* en 1990 par radiocristallographie¹⁹. Quelques années plus tard, Stanger, Boese et coll. ont observé deux isomères du type $(\text{anthracène})(\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Et}_2\text{P})\text{Ni}^0$ dans l'unité asymétrique d'un monocristal²⁰. Il s'agit des intermédiaires η^3 et η^4 du réarrangement $\eta^2\text{-}\eta^2$ haptotropique intranoyau. Ce processus est illustré par la Figure 3.1.10.



3.1.5 Réarrangements haptotropiques η^6 , η^6 internoyaux (IHR) dans les commutateurs moléculaires.

Au cours des dernières années, les équipes de Dötz et Ashe ont mené des études sur des commutateurs moléculaires à base de complexes de TCC. Malgré l'écart entre ces travaux, qui ne sont pas adaptés à l'électronique moléculaire, et les nôtres, nous tenons à citer quelques résultats obtenus par ces équipes. Par exemple, Dötz *et coll.* ont conçu un commutateur dans lequel l'IHR du greffon TCC se fait réversiblement²¹. Ces réarrangements intramoléculaires et stéréospécifiques s'effectuent thermiquement dans un sens et photochimiquement dans l'autre (Figure 3.1.11). En outre, Dötz et Jahr ont montré que les paramètres cinétiques et

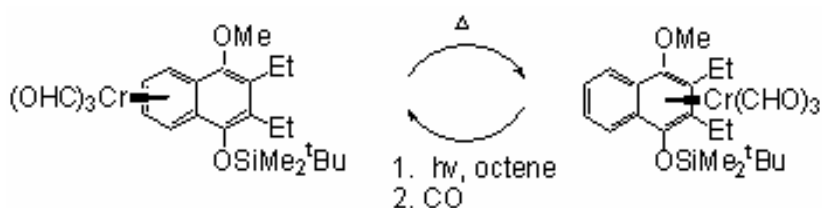


Figure 3.1.11
Commutateur moléculaire à base de TCC greffé sur un naphthalène substitué.

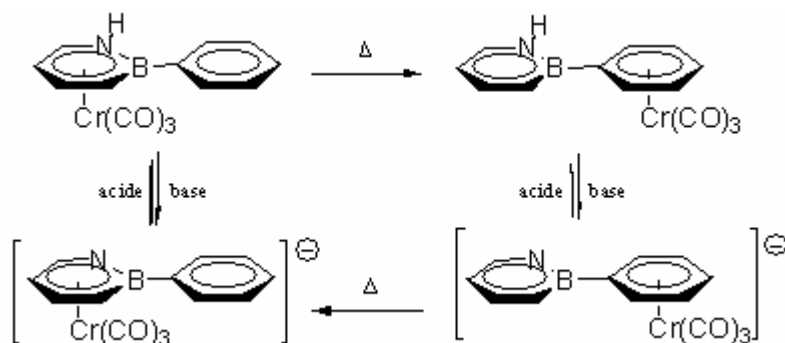


Figure 3.1.12
Commutateur moléculaire basé sur le complexe (azaborine)Cr(CO)₃.

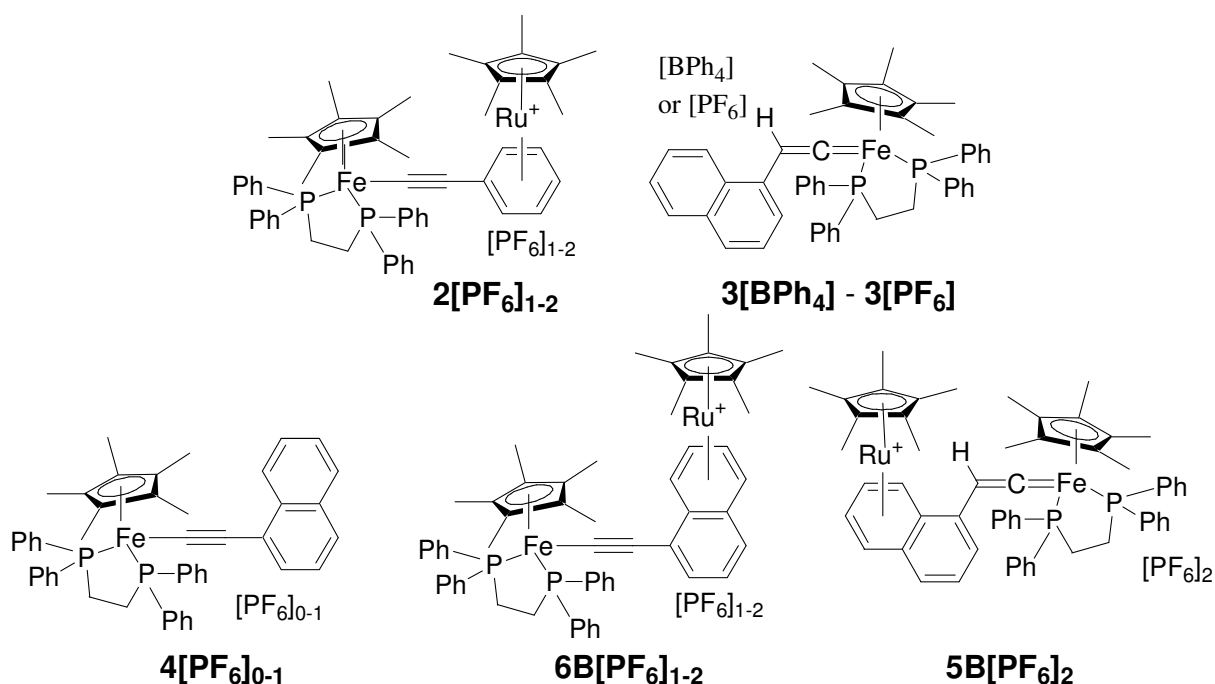
thermodynamiques de l'IHR varient non seulement en fonction des substituants du naphthalène mais aussi en fonction des ligands coordonnés au Cr²². Cette année, Ashe *et coll.* ont décrit un commutateur réversible à base de l'IHR du TCC qui marche thermiquement et chimiquement (Figure 3.1.12).²³

Pour finir, nous tenons à souligner trois conclusions générales. Premièrement, les propriétés électroniques des modèles mononucléaires de fils moléculaires peuvent être décrites à partir de quelques données clés fournies par les spectroscopies IR, RMN, et UV ainsi que par la

voltamétrie cyclique et les analyses structurales à l'état solide. Deuxièmement, ces propriétés électroniques varient en fonction de l'aromaticité du ligand riche en carbone. Troisièmement, le réarrangement haptotrope pourrait avoir lieu à l'état solide, et implique des métaux et ligands divers. C'est pourquoi, l'IHR présente un énorme intérêt pour la mise au point de dispositifs bistables.

In the current study, we document the novel syntheses of the series of compounds shown in Scheme 3.2.1. Furthermore, we compare their differing capacities to conduct an electron across the length of the iron-ethynyl-aryl segment using multinuclear NMR, UV, IR, Mössbauer and electron spin resonance (ESR) spectroscopies, as well as cyclic voltammetry and X-Ray crystallography. In addition, we endeavored to vary the aromaticity of the ligand *in situ* via the η^6 complexation of the 12-electron (η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile.²⁴ The Ru precursor was $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3] [\text{PF}_6]$,²⁵ and complexation took place onto either naphthyl ring **A** (for complexation onto the acetylene, **4**) or ring **B** (for coordination onto the vinylidene, **3**[PF₆], followed by reversible deprotonation) thus yielding both regioisomers of interest, **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆] (Scheme 3.2.2). The difference in electron transfer properties between the resulting heterobinuclear species is macroscopically readable and identifies the binary

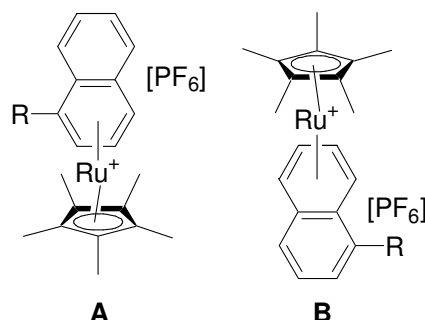
Scheme 3.2.1. Novel iron ethynyl and vinylidene complexes described herein.



states, **A** and **B**. Unfortunately, it was not possible to isolate more than a few crystals of haptotropomer **6A**[PF₆] in pure form (see experimental section). Therefore, the completely characterized model compound **2**[PF₆] is often compared to **6B**[PF₆] in place of **6A**[PF₆] in this proof of concept. Finally, chemically and redox induced haptotropic rearrangements of

the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile were shown to occur at room temperature to a limited extent between the two naphthyl rings upon *in situ* variation of the electronic and steric environment.

Scheme 3.2.2. Definitions of regioisomers **A** and **B** ($\text{R} = (\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{FeC}\equiv\text{C}$).

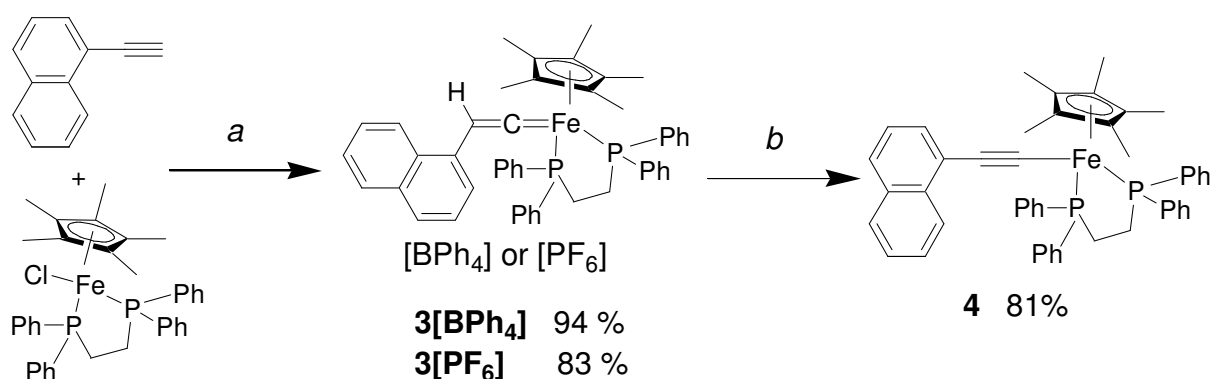


3.2. Results and Discussion.

3.2.1. Syntheses of the mononuclear iron(II) complexes.

In order to obtain the novel organoiron vinylidenes, **3**[BPh₄] and **3**[PF₆], 1-naphthyl acetylene was reacted, in a methanol/THF mixture, with $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{FeCl}$ in the presence of either NaBPh₄ or NaPF₆ as shown in Scheme 3.2.3. Both vinylidene syntheses are comparable in terms of yield

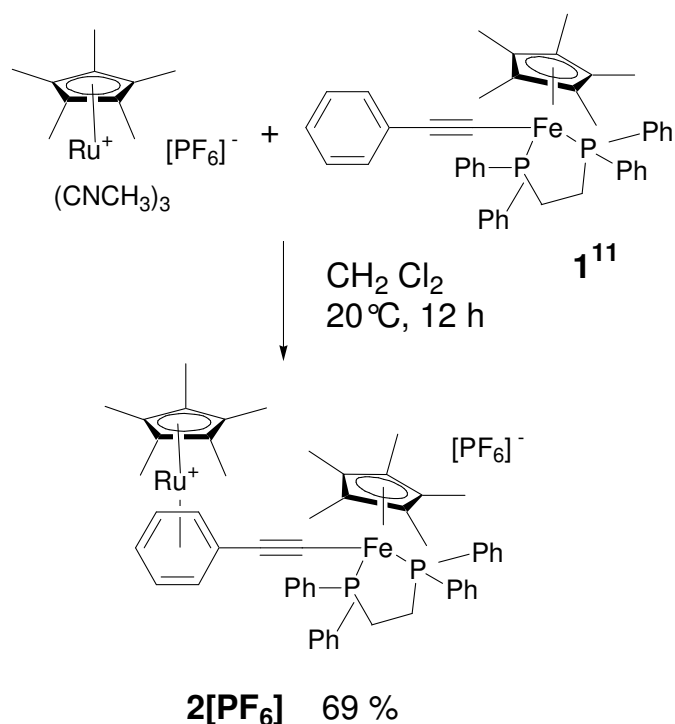
Scheme 3.2.3. Syntheses of the vinylidenes, **3**[BPh₄] and **3**[PF₆] and the corresponding acetylene, **4**. Key reagents: (a) NaBPh₄ or NaPF₆, 20°C, MeOH/THF, 16 h; (b) *t*-BuOK, 20°C, MeOH/THF, 2h.



and facility of purification. The two salts were isolated in 94 and 83 % yield, respectively, as brown solids. These are stable for long periods at room temperature under argon, and dry samples display air-stability for short periods.

The daughter acetylene complex, $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-(1-naphthyl)}$, **4**, was obtained upon deprotonation of the vinylidene precursor, **3[BPh₄]**, by an excess (1.2 equiv) of potassium *tert*-butoxide in MeOH/THF mixture at room temperature. Complex **4** was isolated in 81 % yield as an air and moisture sensitive orange powder. This derivative can also be prepared (70 % overall yield) *via* the one-pot route in which the two steps shown in Scheme 3.2.3 are combined.

Scheme 3.2.4. Regioselective synthesis of **2[PF₆]**.



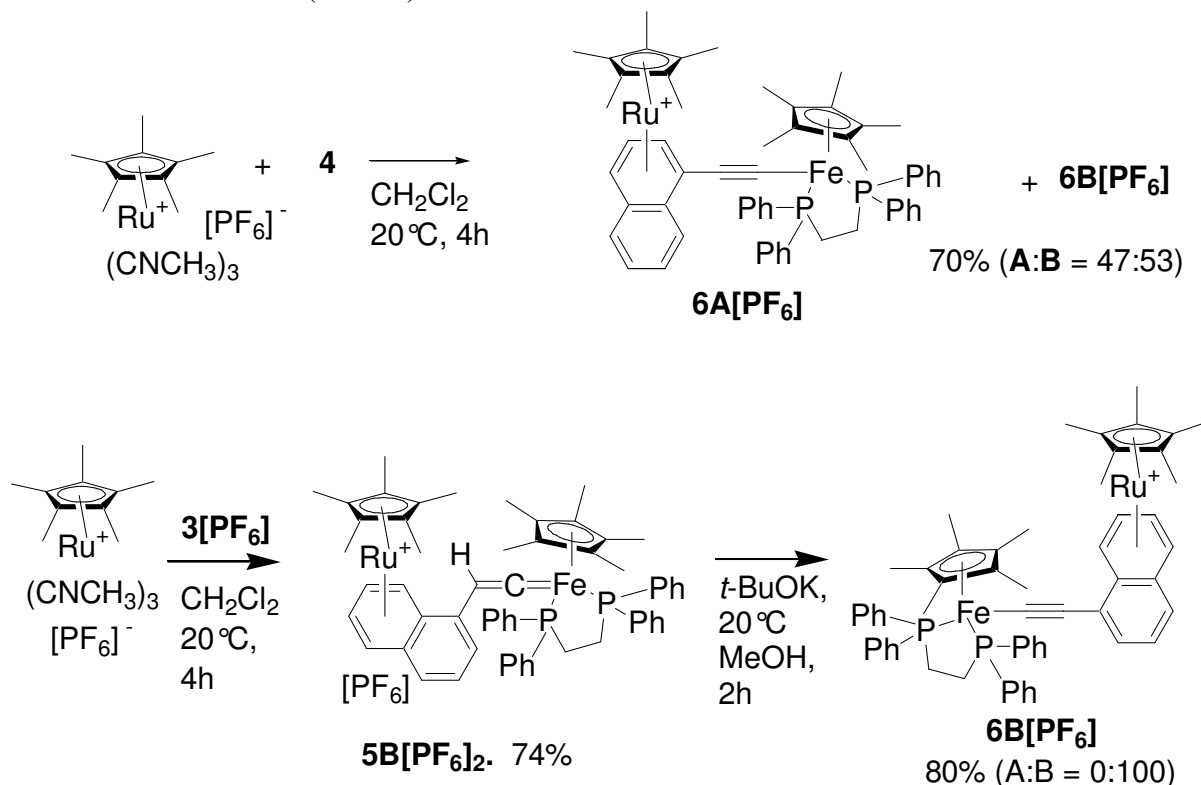
3.2.2. Syntheses of the heterobinuclear Fe(II)/Ru(II) complexes.

In general, the heterobimetallic complexes were obtained upon η^6 complexation of the arylvinylidene or arylethynyl iron(II) by $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$.^{24, 25} For example, novel binuclear complex, **2[PF₆]**, was prepared in 69 % yield and isolated as a red powder, from the known ethynylphenyl derivative $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-Ph}$, **1**,^{7,26} as shown in Scheme 3.2.4. Given stoichiometric conditions, this reaction is regioselective; complexation occurs only on the acetylenic phenyl moiety, never on the competing dppe phenyls.

The yellow heterobinuclear vinylidene 1-naphthyl derivative **5B[PF₆]₂** was synthesized in 74 % isolated yield, *via* an analogous procedure (Scheme 3.2.5). ¹H NMR

showed that the crude mixture included regioisomers **A** and **B** (Scheme 3.2.2). However, the small yield (8 %) of isomer **A** was easily removed along with excess starting material by partial precipitation of a pentane solution of the mixture in pentane followed by multiple washings with 50:1 mixture of THF and dichloromethane until the rinses were colorless.

Scheme 3.2.5. Synthesis of **6A**[PF₆] (top) and regioselective synthesis of **6B**[PF₆] (bottom).



Once again, side-complexation onto dppe phenyls was ruled out by careful characterization (see Experimental Section). The daughter bimetallic acetylenes, **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆], were made via two routes, the former giving rise to a mixture of isomers **A** and **B**, and the latter affording only regioisomer **B**. These two *modus operandi* are shown in Scheme 3.2.5. The first procedure yields a 47:53 ratio of regioisomers **6A**[PF₆]:**6B**[PF₆], determined by ¹H NMR spectroscopy before purification. Due to the differing solubilities of the isomers, partial precipitation, a common method of purification, artificially changes this fraction. Thus, a few orange crystals of **6A**[PF₆] were isolated after slow diffusion of pentane into a THF solution of the mixture of regioisomers. In contrast, analytically pure isomer **6B**[PF₆] was prepared as a very dark powder in 80 % isolated yield upon deprotonation of the

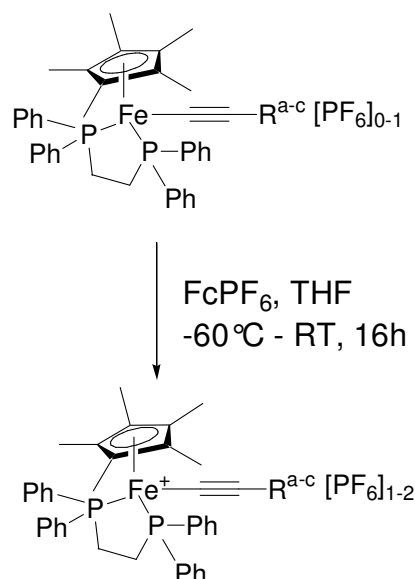
dicationic bimetallic vinylidene derivative **5B**[PF₆]₂ with 1.3 equivalents of T-BuOK', in methanol at room temperature for 2 h. Dry samples of the above described heterobimetallic species **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆] display good thermal stability in air.

In agreement with the two previous reactions (syntheses of **2**[PF₆] and **5B**[PF₆]₂), the complexations in Scheme 3.2.5 never involve the dppe phenyls unless an excess of the ruthenium precursor is used. Given the body of work relating the consistent preference of arenophiles for phenyl rings vs. naphthyl ones, this result is certainly interesting. For example, in a seminal study, Nolan, Fagan, and coworkers established the enthalpies of the complexations of (η⁵-Cp*)Ru⁺ onto naphthalene and various substituted benzenes and found that the naphthalene complex was formed the least favorably (ΔH = -1.7 kcal/mol) and that complexation onto substituted benzenes became more and more favorable the more electron-donating the substituents.²⁷ Furthermore, Fagan *et al.*²⁴ reported the facile complexation of the (η⁵-Cp*)Ru⁺ arenophile onto all the four phenyl rings of tetraphenyl methane. Given the fact that the tetrahedral dppe site provides an analogous steric and electronic environment, it is quite surprising, but interesting, that our reactions are regiospecific in preference of the naphthalene. Another example of arenophile preference for a fused ring moiety in the presence of phenyl groups has previously been reported for [(η⁵-Cp*)Ru(η⁶-rubrene)][O₃SCF₃] (rubrene = 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene).²⁸ In this work, the (η⁵-Cp*)Ru⁺ unit was bound to the outermost ring of the naphthacene functionality under certain conditions (see figure 2.1.12, chapter 2).

Interestingly, preliminary results show that complexation by the arenophile (η⁵-Cp*)Ru⁺ onto the dppe phenyls of (η²-dppe)(η⁵-Cp*)Fe-R *does* occur in some cases. Two such cases were observed within our group and will be published in detail in a following paper.²⁹ The first such dppe phenyl complexation took place on a common precursor, (η²-dppe)(η⁵-Cp*)FeCl, a compound in which no other aromatic rings were available. Another was observed in bimetallic species when all other aromatic rings were quite sterically

encumbered, and the dppe groups were attached to very electron-rich sites linked by a 1,4-bisethynylaryl spacer.

3.2.3 Syntheses of the mono- and binuclear Fe(III) and Fe(III)-Ru(II) complexes.



Scheme 3.2.6. Syntheses of the mono- and binuclear Fe(III) and Fe(III)-Ru(II) complexes. (a) R = (η^5 -Cp*)Ru[η^6 -(phenyl)]; (b) R = 1-naphthyl; (c) R = (η^5 -Cp*)Ru[η^6 -(naphthyl)].

Chemical oxidation, in THF at -60 °C, of the iron(II) products **2**[PF₆], **4**, and **6B**[PF₆], gave the corresponding, thermally stable paramagnetic iron(III) counterparts, **2**[PF₆]₂, **4**[PF₆], and **6B**[PF₆]₂, respectively, in the presence of ferrocenium hexafluorophosphate (Scheme 3.2.6). In all cases, good to high yields (70 – 86 %) were consistently obtained, and purification by partial precipitation using common organic solvents provided spectroscopically pure material (see Experimental Section).

All of these new complexes were structurally characterized by the usual spectroscopies (FT-IR, UV-vis., ¹H, ¹³C and ³¹P NMR), ESI high resolution mass spectrometry and cyclic voltammetry. Furthermore, the crystal structures of all of the organometallic acetylene complexes were resolved. While satisfactory elemental analyses were only obtained in most cases, all compounds were found to be spectroscopically pure. Moreover, the paramagnetic iron(III) derivatives were characterized by electron spin resonance (ESR) and Mössbauer spectrometry.

3.2.4 Characterisation.

NMR Spectroscopy. The relevant ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR data of the mononuclear complexes agree well with those of previously described, related compounds in the $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$ series.^{7,30} Thus, the vinylidene precursors **3**[BPh₄] and **3**[PF₆] exhibited the characteristic features of the iron-vinylidene core, $\text{Fe}=\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta\text{H}-$, with the triplets assigned to the vinylidene protons at $\delta = 5.79$ and 5.76 ppm, respectively, with a coupling constant $^4J_{\text{H-P}} = 4.0$ Hz, in their ^1H NMR spectra, and the downfield triplet resonance of the C_α nucleus at 356.7 ppm with a $^2J_{\text{C-P}}$ of 33 Hz in the ^{13}C NMR spectrum of **3**[BPh₄]. In addition, the NMR spectra of 18- and 17-electron ethynyl-1-naphthyl iron molecules, **4** and **4**[PF₆] (the latter being paramagnetic, no ^{13}C spectrum is reported herein), *very* closely resemble those of related compounds, **1** and **1**[PF₆], as expected.^{7,3} In the ^{31}P NMR spectrum of **4**, the single signal observed at 101.0 ppm is characteristic of an acetylide iron(II) complex, and the ^{13}C NMR spectrum shows the triplet ($^2J_{\text{C-P}} = 39.2$ Hz) and singlet signatures for the acetylide linkage at $\delta = 145.1$ and 119.7 ppm, respectively. The ^{31}P NMR signal of the dppe groups of paramagnetic **4**[PF₆] sounded off at 315 ppm (br s, $w_{1/2} = 21200$ Hz), making this one of the rare iron(III) compounds studied in our laboratory for which the dppe signal was observed.³¹

Upon complexation to $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$, ^1H and ^{13}C chemical shifts attributed to the complexed aromatic ring of **2**[PF₆], **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆], undergo an upfield shift, as usual for η^6 -arene metal complexes.³² In addition, the arenophile of these four compounds is observed *via* the presence of one and two sharp singlets in the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, respectively (see Experimental Section). The two regioisomers **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆] are easily distinguishable using room temperature ^1H NMR by their resolved upfield signals ($6.54 < \delta < 5.58$ and $6.55 < \delta < 6.08$) of cumulative relative intensities 3H and 4H that correspond to the complexed ring protons. Furthermore, the dppe phosphorus nuclei are split as in an AB system in the ^{31}P NMR spectra of **5B**[PF₆]₂, **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆], whereas the corresponding organoiron precursors, **3**[PF₆] and **4**, are each characterized by a singlet (see

above). The AB system doublet is further split into a smaller doublet, because the heterobinuclear species are planar chiral. Therefore, the enantiotopic phosphorus atoms of each diastereomer within the racemic mixtures is distinguishable by between 15 and 30 Hz.

The bulky arenophile also introduces coalescence into the spectra, giving rise to the temperature dependence of certain peaks in the ^1H and ^{31}P spectra and resulting in the shortening and broadening of dppe signals (both in ^1H and ^{31}P spectra) and $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$ signals (both in ^1H and ^{13}C spectra). This coalescence is surely due to steric strain, observed in the crystal structures of all novel heterobinuclear species described herein (*vide infra*). It is noteworthy that both NMR and X-ray crystallography show a larger degree of strain between the dppe ligand and $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ group for compound **6A**[PF₆], whereas strain between the two Cp* entities is greater for compound **6B**[PF₆].

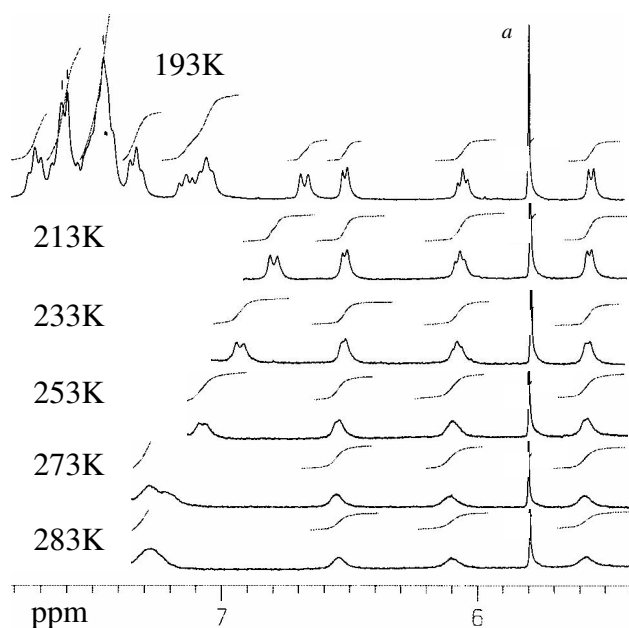


Figure 3.2.1. Aromatic region of the high field ^1H NMR spectra (500 MHz) of **6A**[PF₆] at various temperatures in acetone- d_6 (^a The singlet is due to the crystallization solvent).

Variable temperature NMR spectra were taken of crystals of both **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆] dissolved in acetone- d_6 in attempts to observe the beginning and end of the coalescence phenomenon. For the first regioisomer, between 193 and 243 K, the ^{31}P spectrum showed no coalescence, and the signal is split into a sharp, well-defined doublet of doublets. With increasing temperature, the doublets converge, shorten and broaden. To explain the spectral data, we conclude that rotation about the carbon bridge between the two organometallic termini is sterically restricted by the bulky, terminal dppe and Cp* ligands. At

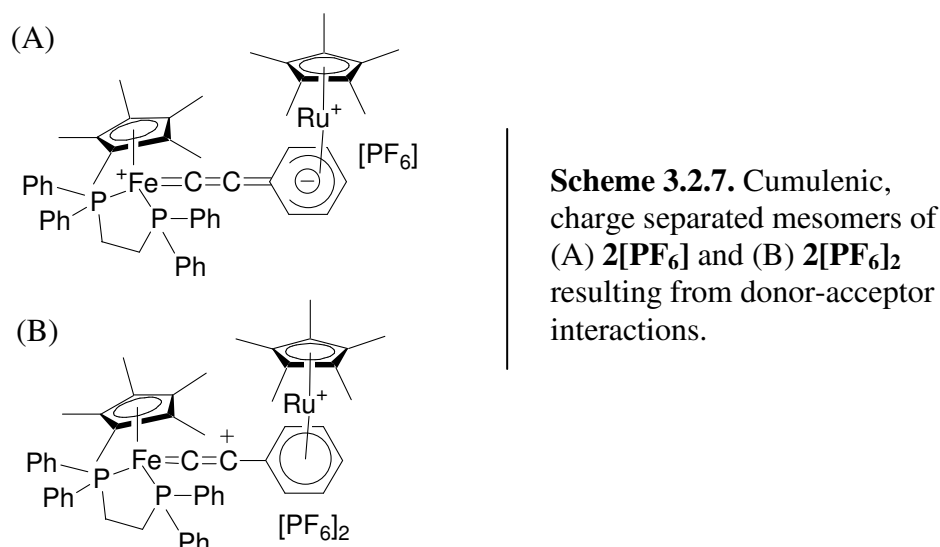
low temperatures, well-resolved spectra of one rotamer is possible, but, as the temperature rises, molecular motion creates a poorly defined average due to the restrained wagging of the terminal moieties. Heating up to 343 K in THF was not adequate to give rise a different, spectrally unique, rotamer, and the spectra remained identical.

From variable temperature ^1H NMR experiments of this same compound, **6A**[PF₆], another very interesting observation arose (Figure 3.2.1). At low temperatures, the three, shielded, aromatic protons of the complexed naphthyl ring, sounding off between 6.5 and 5.4 ppm, are joined by an additional doublet integrating at 2 protons. In contrast, all other non-complexed aromatic signals remain at much lower field, between 8.1 and 7.0 ppm. As the temperature rises, this errant doublet, witness to a dynamic process, traverses the void between complexed and free aromatic regions of the spectrum. This signal can be attributed to two *ortho* protons of the dppe phenyl groups, due to their proximity to the ruthenium atom, as observed in the crystal structure (see Figure 3.2.2g).

As for the other regioisomer, while the aromatic signals in the ^1H spectrum do travel as a function of temperature, the signals attributed to the complexed ring in **6B**[PF₆] remain the only ones to appear between 5.7 and 6.7 ppm at all temperatures. In other words, the dppe phenyl rings seem to remain outside of the shielding cone of the ruthenium atom. In conclusion, rotation about the Fe-C37 and C38-C39 (see Figure 3.2.2 for the labeling scheme) bonds is hindered in **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆], probably due to steric constraints.

Infrared Spectroscopy. Table 3.2.1 reports IR absorption bands due to the $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching mode of the novel organometallic acetylenes and the related **1**[PF₆]_n ($n = 0, 1$).^{7a} For iron(II) cases in which a degree of contribution from mesomer **B**, shown in Scheme 3.2.7, becomes favored, a decrease in IR stretching frequency is expected. In other words, as the delocalization of electron density from iron to the carbon-rich ligand increases, the frequency of the IR stretch decreases, as has been reported.^{7,3} Such delocalization in type I compounds, however, comes at a cost due to the loss in aromatic stabilization upon perturbation of the $(4n+2)$ aromatic electron count. Therefore, it is not surprising that the IR stretch is lower for

the naphthyl iron(II) derivative **4** than for the phenyl one **1**, because the naphthyl ring is less aromatic than the phenyl one.³³



Alternately, a contribution from cumulenic mesomer can occur upon the oxidation of the iron atom, as electron density is transferred across the ethynyl linker towards the 17-

Table 3.2.1. IR $\nu_{C\equiv C}$ Bond Stretching^a.

compd	Fe(II)	Fe(III)	$\Delta\nu_{C\equiv C}$	ref
1 [PF ₆] _n	2053 ^b	2021, 1988 ^c	-32, -65	7a
2 [PF ₆] _n	2028, 1982 ^c	2042 ^d	+14, +60	this work
4 [PF ₆] _n	2040 ^b	1988, 1918 ^c	-62, -122	this work
6b [PF ₆] _n	2026 ^c	2026, 1978 ^d	0, -22	this work

^a In Nujol, cm⁻¹. ^b n = 0. ^c n = 1. ^d n = 2.

electron iron. For example, the IR stretching frequency decreases for both the phenyl **1**[PF₆] and naphthyl **4**[PF₆] iron(III) acetylenes versus their iron(II) precursors. The comparison between oxidation states enables us to report that the phenyl and naphthyl aromatic rings act as better electron donors than acceptors. In other words, delocalization across the C \equiv C bond occurs more readily from the aromatic ring towards an electron deficient iron than from an electron rich iron towards the aromatic ring. Furthermore, the difference in frequency between the iron(II) and iron(III) species is larger for the naphthyl species, which is, once again, explained by its lower aromaticity relative to the phenyl product. The important conclusion to be drawn is that the significant reduction of the value of this IR stretch implies

good conduction of electron density along the acetylene carbons. Despite the relative simplicity of this data, it should be remembered that the frequency of the stretching mode depends not only on the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond order, but also on the masses of the termini.³⁴ This size effect also plays a role in stretching frequency reductions observed between **1** and **2**[PF₆] and between **4** and **6B**[PF₆].

Interestingly, compounds **2**[PF₆] and **2**[PF₆]₂ display a relationship opposite to that previously observed among the plethora of known compounds of type I.^{7a} These unique products result in IR stretching frequencies for the iron(III) compounds that are significantly *larger* than those for the corresponding iron(II) species, in agreement with the shortening of the C-C bond length of 0.014 Å upon oxidation of **2**[PF₆] to **2**[PF₆]₂ (see Table 3.2.3). This data suggests that the contribution from cumulenenic resonance structure **A** (Scheme 3.2.7) is larger in the iron(II) compound than that from mesomer **B** for the iron(III) derivative. This phenomenon can be rationalized using two arguments. Firstly, the connection of the electron-rich iron(II) arylalkynyl moiety with ($\eta^5\text{-Cp}^*$)Ru⁺, a cationic electron withdrawing group, naturally explains the importance of mesomer **A**. The mesomer resulting from π donation from the iron(II) atom towards the complexed arene would result in a cumulenenic structure (Scheme 3.2.7) that would support complexation by the arenophile on the five exterior phenyl carbons. Evidence of the importance of this mesomer for a related compound was given by Matsuzaka *et al.*⁹ This group obtained a crystal structure which clearly showed unequal Ru-C bond lengths about a flat benzenoid ring, which was part of a fused-ring polyaromatic metallocycle. Secondly, the π -electrons of the aromatic ring engaged in the complexation with the Ru atom are not available to allow a stabilization of the Fe^{III} center, and the charge-delocalized mesomer **B** (Scheme 3.2.7) includes a high energy vinylic cation. Furthermore, the decrease of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond stretch induced by the coordination of the ($\eta^5\text{-Cp}^*$)Ru⁺ fragment onto the phenyl ring is relatively large ($25 < \Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} < 71 \text{ cm}^{-1}$). These values are even larger than those for strongly electron withdrawing groups like NO₂. From these data, it

cannot be concluded that the Ru terminus is a stronger π acceptor than the nitro group. Nevertheless, the electron withdrawing character and the impact of its coordination on the aryl ring taken as a whole make the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ fragment more efficient than the nitro group at weakening the electron density on the $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$ end group. This also explains the fact that, after oxidation of the iron center, the inversion of the polarization of the π -electron system observed for type I complexes does not occur in the case of $2[\text{PF}_6]_n$.

Upon complexation to the arenophile, the iron(II) naphthyl derivative IR stretch also decreases (**4** vs **6B** $[\text{PF}_6]$, $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 14\text{ cm}^{-1}$), a fact which may be attributed to a small increase of the weight of the cumulenetic mesomer in the description of the electronic structure upon complexation. Upon oxidation, the peaks of both **4** $[\text{PF}_6]$ and **6B** $[\text{PF}_6]_2$ are split in two as commonly occurs for type I compounds^{7a}. However, the frequency of the $\text{C}\equiv\text{C}$ stretch of organoiron, **4**, decreases much more upon oxidation ($62 < \Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} < 122\text{ cm}^{-1}$) than that of the binuclear daughter complex, **6B** $[\text{PF}_6]$ ($0 < \Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} < 22\text{ cm}^{-1}$). This indicates that a cumulenetic, quinoidal mesomer (Figure 3.1.2 and Scheme 3.2.7) plays a larger role in the description of the electronic structure of oxidized organoiron, **4** $[\text{PF}_6]$, than for its ruthenium-containing homologue, due to the electronic properties of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile.

X-Ray crystal structures. Monocrystals of **2** $[\text{PF}_6]$, **2** $[\text{PF}_6]_2$, **4**, **4** $[\text{PF}_6]$, **6A** $[\text{PF}_6]$, **6B** $[\text{PF}_6]$, and **6B** $[\text{PF}_6]_2$ were grown by the slow diffusion of a non-solvent into a concentrated solution of the product (see Experimental Section). The diffractometric parameters are given in Table 3.2.2, and interesting bond lengths and angles are given in Tables 3.2.3 and 3.2.4, respectively. The resulting structures (excluding hydrogen atoms, counter ions, and solvent molecules) are shown in the ORTEP diagrams in Figures 2a-g. The numbering of the phenyl and naphthyl rings is C39-44 and C39-48, respectively, following the exteriors of the rings, starting from the substituted carbon, C39. The salt, **2** $[\text{PF}_6]_2$, crystallizes in the monoclinic space group P21/n, and three nonequivalent molecules were found in the unit cell. As a consequence, the structural parameters are less accurate for this hetero bimetallic complex.

Table 3.2.2. Crystal data, collection, and refinement parameters.

	2[PF₆]	2[PF₆]₂	4	4[PF₆]	6a[PF₆]	6b[PF₆]	6[PF₆]₂
formula	C ₅₄ H ₅₉ F ₆ P ₃ FeRu.CH ₂ Cl ₂	3C ₅₄ H ₅₉ F ₁₂ FeP ₄ Ru.4CH ₂ Cl ₂	C ₄₈ H ₄₆ P ₂ F e	C ₄₈ H ₄₆ F ₆ P ₃ Fe	C ₅₈ H ₆₁ P ₃ Fe F ₆ Ru.CH ₂ Cl ₂	C ₅₈ H ₆₁ P ₃ Fe F ₆ Ru.CH ₂ Cl ₂	C ₅₈ H ₆₁ F ₁₂ FeP ₄ Ru.CH ₃ CN
fw	1142.74	5171.25	740.64	885.61	1206.82	1206.82	1307.92
temp (K)	293(2)	100(2)	100(2)	100(2)	293(2)	293(2)	293(2)
cryst syst	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/a	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/c
<i>a</i> (Å)	31.623(5)	31.5094(18)	8.5490(4)	12.1157(4)	13.113(5)	12.611(5)	16.9349(4)
<i>b</i> (Å)	19.517(5)	12.6356(7)	11.9143(6)	30.6594(10)	16.069(5)	15.465(5)	14.5532(3)
<i>c</i> (Å)	20.576(5)	45.491(3)	19.4745(9)	12.1468(4)	16.817(5)	15.726(5)	22.8752(5)
α (deg)	90	90	91.627(2)	90	117.596(5)	73.519(5)	90
β (deg)	125.645(5)	92.890(3)	100.166(3)	107.230(2)	92.541(5)	79.923(5)	96.1740(10)
γ (deg)	90	90	103.780(2)	90	105.820(5)	72.445(5)	90
<i>V</i> (Å ³)	10320(4)	18089(2)	1891(0.2)	4310(0.2)	2960(2)	2791(2)	5605(0.2)
<i>Z</i>	8	12	2	4	2	2	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.471	1.341	1.301	1.365	1.282	1.436	1.55
cryst size (mm)	0.7 × 0.5 × 0.4	0.4 × 0.2 × 0.02	0.3 × 0.25 × 0.1	0.28 × 0.15 × 0.04	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.3	0.8 × 0.4 × 0.1
<i>F</i> (000)	4688	7452	780	1836	1170	1240	2676
abs coeff, μ (mm ⁻¹)	0.828	0.666	0.517	0.521	0.636	0.77	0.723
θ range (deg)	0.998-27.485	0.77-27.50	1.07-27.57	1.76-27.50	3.51-30.06	1.36-34.93	2.66-27.50
<i>hkl</i> range	-41 to +40, -25 to +25, -25 to +26	-40 to +40, -14 to +16, -58 to +58	-11 to +11, 15 to +15, -21 to +25	-14 to +15, - 39 to +38, -15 to +15	-15 to +17, -22 to +22, -23 to +23	-19 to +20, -24 to +24, -24 to +24	-21 to +21, -18 to +17, -29 to +29
total reflns	10840	41218	29196	36332	14252	21521	23838
unique reflns	6775	15406	8489	9863	7898	14935	12819
restrs/params	0/614	0/1885	0/461	0/532	0/703	0/649	0/714
<i>a</i> , <i>b</i> for <i>w</i> ^a	0.0305, 85.5961	0.0893, 0	0.0600, 0.7368	0.0661, 9.3346	0.0871, 8.6493	0.1151, 1.2884	0.0655, 10.4225
<i>R</i> _{<i>I</i>}	0.048	0.0884	0.0426	0.0708	0.0619	0.0565	0.0679
<i>R</i> _{<i>w</i>}	0.1034	0.2070	0.1062	0.1611	0.1508	0.1669	0.158
<i>R</i> _{<i>I</i>} (all data)	0.1082	0.1985	0.0612	0.1261	0.1410	0.0845	0.1177
<i>R</i> _{<i>w</i>} (all data)	0.1454	0.2375	0.1201	0.1814	0.2097	0.1941	0.1832
fit/ <i>F</i> ²	1.145	0.986	1.117	1.039	1.044	1.026	1.059
diff. dens. (e Å ⁻³)	1.182, -0.746	1.588, -1.774	1.015, -0.465	1.047, -0.629	0.953, -0.874	3.139, -0.734	0.702, -0.527

^a $w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (aP)^2 + bP)]$, where $P = (F_o^2 + F_c^2)/3$.

Table 3.2.3. Bond lengths (Å).

	2[PF₆]	2[PF₆]₂^a	4	4[PF₆]	6A[PF₆]	6B[PF₆]	6B[PF₆]₂
Fe-P1	2.1870(13)	2.256(2) 2.259(3) 2.277(2)	2.1689(6)	2.2911(12)	2.1795(15)	2.1933(9)	2.2787(14)
Fe-P2	2.1779(13)	2.276(3) 2.283(2) 2.271(3)	2.1608(6)	2.2436(11)	2.1783(17)	2.2050(9)	2.3105(14)
Fe-C37	1.889(5)	1.900(8) 1.886(9) 1.884(8)	1.895(2)	1.888(5)	1.890(5)	1.880(3)	1.905(5)
C37-C38	1.230(6)	1.211(10) 1.223(11) 1.214(10)	1.223(3)	1.253(7)	1.216(7)	1.225(4)	1.214(7)
C38-C39	1.424(6)	1.421(11) 1.419(11) 1.425(11)	1.440(3)	1.424(7)	1.433(8)	1.427(4)	1.429(7)
C39-C40	1.433(7)	1.400(12) 1.463(11) 1.438(10)	1.378(3)	1.399(7)	1.422(8)	1.367(4)	1.360(7)
C40-C41	1.405(7)	1.450(12) 1.425(11) 1.436(12)	1.409(4)	1.375(7)	1.424(9)	1.416(4)	1.424(8)
C41-C42	1.419(8)	1.404(13) 1.411(10) 1.366(13)	1.384(4)	1.345(7)	1.399(10)	1.365(5)	1.340(10)
C42-C43	1.393(8)	1.356(13) 1.406(11) 1.415(13)	1.403(4)	1.410(6)	1.408(9)	1.438(5)	1.419(9)
C39-C44 [†] or C48 [‡]	1.433(7) [†]	1.445(11) 1.410(10) 1.423(11)	1.432(3) [‡]	1.439(7) [‡]	1.445(8) [‡]	1.438(4) [‡]	1.444(7) [‡]
C43-C44 [†] or C48 [‡]	1.416(7)	1.429(12) 1.413(11) 1.412(12)	1.427(3)	1.434(6)	1.432(8)	1.447(4)	1.446(7)
C47-C48			1.417(3)	1.404(6)	1.436(9)	1.454(4)	1.430(7)
C46-C47			1.364(4)	1.343(7)	1.351(9)	1.404(4)	1.396(7)
C45-C46			1.403(4)	1.374(8)	1.385(11)	1.408(5)	1.398(8)
C44-C45			1.360(4)	1.365(7)	1.340(11)	1.387(5)	1.399(9)
C43-C44			1.423(4)	1.438(7)	1.438(10)	1.425	1.420(8)
Fe-Cp [*] _{centroid}	1.748	1.790 1.774 1.785	1.737	1.779	1.757	1.746	1.801
Ru-Cp [*] _{centroid}	1.809	1.817 1.813 1.805			1.798	1.797	1.807
Ru-Ar _{centroid}	1.655	1.718 1.700 1.712			1.739	1.731	1.731

Table 3.2.4. Bond Angles (degrees).

	2[PF₆]	2[PF₆]₂^a	4	4[PF₆]	6A[PF₆]	6B[PF₆]	6B[PF₆]₂
P1-Fe-P2	85.72(5)	84.55(9) 84.76(9) 85.57(9)	85.37(2)	84.10(4)	85.64(6)	86.60(4)	84.71(5)
P1-Fe-C37	88.69(13)	84.4(2) 81.8(2) 80.6(3))	85.22(7)	99.37(14)	86.63(16)	87.56(8)	91.59(15)
P2-Fe-C37	86.75(14)	94.1(3) 92.5(2) 94.6(3)	82.93(7)	79.50(13)	84.83(15)	81.12(8)	84.03(15)
Fe-C37-C38	172.0(4)	171.6(7) 175.7(7) 169.0(7)	175.4(2)	164.3(4)	177.9(4)	177.4(2)	173.1(5)
C37-C38-C39	172.9(5)	171.2(9) 171.1(9) 176.3(8)	174.4(3)	176.5(5)	166.3(6)	171.8(3)	173.1(6)
C40-C39-C44 [†] or 48 [‡]	117.2(4) [†]	117.2(8) 117.2(8) 118.1(7)	118.6(2) [‡]	118.8(4) [‡]	116.6(5) [‡]	117.6(2) [‡]	117.7(5) [‡]
C41-C42-C43	119.2(4)	122.3(10) 122.8(8) 120.6(10)	119.2(2)	120.0(5)	120.8(6)	119.7(3)	121.0(6)
C48-C47-C46			119.9(2)	121.8(5)	119.7(6)	120.6(3)	120.8(5)
C43-C44-C45			122.2(3)	121.0(5)	120.6(7)	120.9(3)	121.6(5)
Ar _{centroid} -Ru-Cp _{centroid}	177.4	179.0 177.9 178.7			179.1	179.1	178.8
Cp _{centroid} *-Fe-C37	118.3	119.7 121.4 120.2	119.7	117.7	121.0	121.3	121.2

^a There are three molecules and four disordered dichloromethane molecules in the asymmetric unit. [†]Data refers to phenyl bridging carbon, C44. [‡]Data refers to naphthyl bridging carbon, C48.

Since the heterobimetallic naphthyl derivatives, **6A[PF₆]**, **6B[PF₆]** and **6B[PF₆]₂**, exhibit planar chirality, attention was paid to whether these compounds crystallized into a non-centrosymmetric space group, as such a result may indicate the crystallization of a single enantiomer. Optical polarimetry was conducted on crystals of **6B[PF₆]₂** which was the only one to have a non-centrosymmetric space group (*P*21/*c*). Unfortunately, the crystals showed no optical activity, indicating that both enantiomers crystallized in equal proportions within one crystal.

For complex **2[PF₆]**, the bond distances between the Ru atom and the carbon atoms of the complexed phenyl ring are very similar. They range from 2.203 to 2.214 Å (average 2.220

Å) with a Ru-C_{ipso} distance being slightly longer (2.270 Å). In the Fe(III) derivative, 2[PF₆]₂, the coordination of the Ru atom is very similar (average bond distances 2.216 Å, Ru-C_{ipso} 2.288). The 2 – 3 % lengthening of the Ru-C_{ipso} bond lengths vs R-C_{Ar} average lengths are not associated with a deformation of the phenyl ring which remains planar in both cases, clearly indicating that the (η⁵-Cp*)Ru⁺ entity is firmly η⁶-coordinated. This evidence of the π- accepting nature of the arenophile is in agreement with the IR data reported above and the structural data found by Matsuzaka *et al.*⁹ The X-ray analysis reveals that the π-donation from the electron-rich iron terminus to the electron-withdrawing arenophile is not associated with a partial decoordination of the Ru atom.

It is noteworthy that the complexation of the arenophile, (η⁵-Cp*)Ru⁺, in **2[PF₆]** (Figure 3.2.2a) engenders some interesting changes in molecular geometry with respect to the reference molecule and precursor, **1**.^{7a} Upon complexation, the dppe ligand retreats from the iron atom, while its Cp* ligand undergoes no displacement. The retreat of the dppe ligand suggests reduced Fe back bonding due to the electron withdrawing nature of the arenophile. The Fe-C37 bond shortens slightly, by 0.005 Å, a value which is within the error of the measurement, and the C37-C38 triple bond lengthens by 0.020 Å with respect to **1**. This is in agreement with a reduction in C37-C38 bond order as shown by the decrease in IR stretching frequency upon complexation (see above and Table 3.2.1). Such a lengthening is best explained by an increase in the importance of a cumulenic mesomer upon complexation (see mesomer A, Scheme 3.2.7).

Finally the large degree of steric encumbrance is obvious from the structural data. For example, the angle formed between the Ru ligand centroids and the focal Ru atom (177.4°) slightly deviates from linearity probably due to steric hindrance from the ligated iron terminus. These steric constraints are also nicely illustrated in Figure 3.2.2a with the curvature of the Fe...C39 segment (Fe-C37-C38 = 172.0(4)° and C37-C38-C39 = 172.9(5)°).

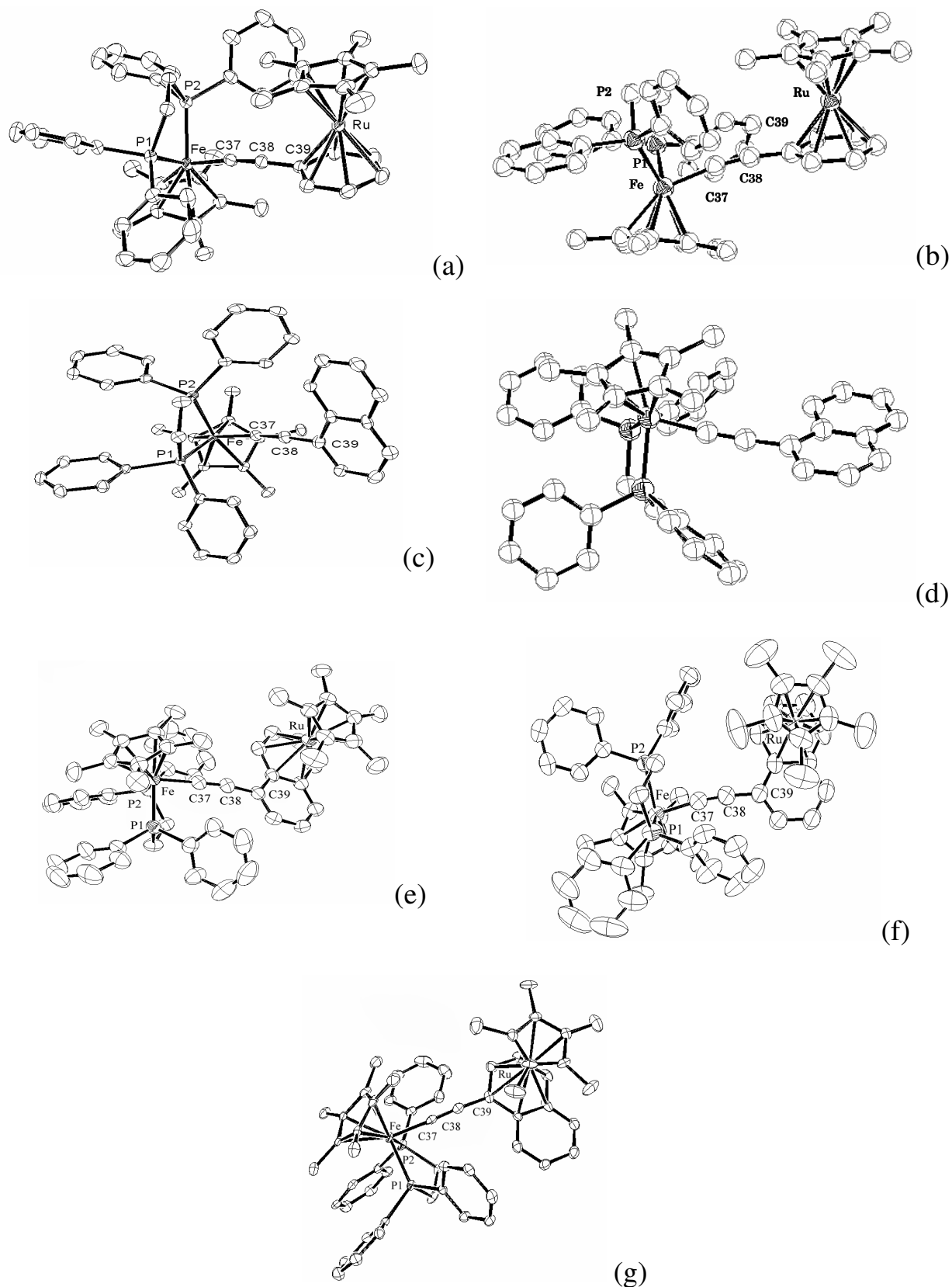


Figure 3.2.2. ORTEP diagrams at 50% probability level for (a), $2[\text{PF}_6]$; (b), $2[\text{PF}_6]_2$; (c), 4 ; (d), $4[\text{PF}_6]$; (e), $6\text{B}[\text{PF}_6]$; (f), $6\text{B}[\text{PF}_6]_2$; (g), $6\text{A}[\text{PF}_6]$.

Oxidation of $2[\text{PF}_6]$ to give $2[\text{PF}_6]_2$ (Figure 3.2.2b), results in the retreat of all ligands from the iron atom, while the $\text{Ru}-\text{C}_{\text{aryl-centroid}}$ distance increases from 1.655 Å to ca 1.710 Å,

because the (η^5 -Cp*)Ru⁺ unit is displaced towards the external edge of the 1-phenyl ring. Meanwhile, the average Ru-C_{aryl} distance is almost unchanged. This displacement of the arenophile away from the aryl centroid upon oxidation may be explained using steric and electronic arguments.

Between the mononuclear iron(II) and iron(III) compounds, **4** and **4[PF₆]** (Figures 4 and 5), respectively, the molecular geometry is perturbed in such a fashion that is in agreement with previous findings for compounds of Type I (Figure 3.1.1).^{7a} In brief, the Fe-Cp*_{centroid} and Fe-P bonds are lengthened upon oxidation, whereas the Fe-C37 bond is slightly shortened. Furthermore, the C37≡C38 triple bond length significantly increases (see Table 3.2.2). In addition, the marked general lengthening of the C-C aromatic bonds of the naphthalene fragment points towards the importance of the quinoidal mesomer upon oxidation (Figure 3.1.2). Finally, the amplitude of bond length alternation around the naphthyl rings is exaggerated in the case of **4[PF₆]** as compared to **4** (Table 3.2.3). This fact points to a decrease in aromaticity upon the loss of electron density. This is in accord with the prediction of Hückel's rule requiring a $(2n + 2)\pi$ integral electron count for aromatic rings. Finally, one can note that the Fe(II)-C37≡C38 fragment of **4** mildly deviates from linearity (175.4(2)°), as has been reported for other compounds of Type I,^{7a} and this bending occurs to a greater extent (164.2(4)°) upon oxidation to Fe(III), **4[PF₆]**, probably due to increased steric strain upon oxidation. Such strain is caused by the overall shortening of the overall Fe-C-C-Ar distance upon oxidation.

A further iron(II)-iron(III) structural contrast can be made between **6B[PF₆]** and **6B[PF₆]₂**. The iron(II) species crystallizes into the rotational conformer in which (η^5 -Cp*)Fe and (η^5 -Cp*)Ru⁺ fragments are cofacial with respect to the naphthyl plane (Figure 3.2.2e), while the opposite conformer is chosen for the iron(III) species (Figure 3.2.2f). All iron(III) ligands retreat from the metal with respect to the iron(II) product (see Table 3.2.3), whereas, the Fe-C37 bond weakly shortens upon oxidation in the case of the mononuclear precursor, **4**.

In agreement with the results for **4**/**4**[**PF**₆], the bending of the Fe-C37≡C38 fragment also increases (by 4°) upon oxidation of **6B**[**PF**₆] to **6B**[**PF**₆]₂. The presence of the (η⁵-Cp^{*})Ru⁺ fragment on cycle B does not significantly affect the reorganization of the coordination sphere of iron upon electron transfer. On the other end of the complex, one notes that ring **A** geometry is less perturbed by oxidation of the iron center in the case of **6B**[**PF**₆] (avg. difference in bond length, 0.01067 Å) than in that of **4** (0.04183 Å). In both cases, the average C-C naphthalene bond length decreases upon oxidation.

It is of interest to contrast the molecular geometries of the naphthyl acetylide iron(II) species before (**4**) and after complexation (**6A**[**PF**₆] and **6B**[**PF**₆]). Both **6A**[**PF**₆] (Figure 3.2.2g) and **6B**[**PF**₆] (Figure 3.2.2e) crystallize as the conformer in which (η⁵-Cp^{*})Fe and (η⁵-Cp^{*})Ru⁺ are on the same face of the naphthyl plane. For both regioisomers, Fe-Cp^{*} and Fe-P bonds lengthen upon complexation of the arenophile (Table 3.2.2).

An in depth analysis of the degree of perturbation of naphthalene aromaticity upon arenophile complexation, can be carried out by comparing the naphthyl geometries before and after complexation. In general, for both regioisomers, **6A**[**PF**₆] and **6B**[**PF**₆], bonds within the complexed ring incorporate less overall bond length deviation and a smaller and less regular amplitude of bond length alternation than for the corresponding ring in **4**. On the other hand, for noncomplexed naphthalene rings in **6A**[**PF**₆] and **6B**[**PF**₆], the overall deviation in bond length and the amplitude of bond length alternation is greater than in **4**. The reduction in bond length alternation observed for both regioisomers, **6A**[**PF**₆] and **6B**[**PF**₆], within the complexed rings suggests that the π bonding electrons of such a ring can be described as being more delocalized, more equally shared among the six aromatic carbon bonds. In contrast, the noncomplexed ring in both regioisomers exhibits exaggerated bond alternation. In conclusion, the arenophile complexation reduces the aromaticity of adjacent rings, while complexed rings display increased aromaticity. Such a change in aromaticity

largely account for the difference in electron transfer and exchange properties within this series.

UV-Visible Spectroscopy. UV-Visible spectra for this novel family of ethynyl compounds are compared Table 3.2.5. The data resembles spectra for previously studied type I compounds, for which the principle absorptions above 270 nm were attributed to MLCT (iron(II) and iron(III) complexes) or LMCT (iron(III) complexes) bands.⁷ Complexation of the arenophile results in a red shift of the MLCT band observed for iron(II) species. For example, compared to that of their respective precursors **1** and **4**, this band undergoes a large bathochromic shift of 52 nm in the case of **2**[PF₆] and of 136 nm for **6b**[PF₆]. Such a bathochromic shift indicates a decrease in the HOMO-LUMO gap upon complexation. The larger reduction in the HOMO-LUMO gap for the latter provides evidence that the metal-centered HOMO electrons are more polarisable when the arenophile resides on the **B** ring. In comparison with type I compounds (Figure 3.1.1), the UV data of **2**[PF₆] indicate that the electron-withdrawing effect of the [(η⁵-Cp*)Ru(η⁶-Ph)]⁺ segment falls between those of the nitrophenyl and cyanophenyl groups.^{7a,c}

Table 3.2.5. UV-Vis Absorption Data in CH₂Cl₂.

compd	absorption λ/nm (10 ³ ε/dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1 ^{7a}	277 (sh, 14.5); 350 (6.6)
1 [PF ₆] ^{7c}	261 (sh, 32.6); 280 (sh, 27.4); 301 (sh, 18.8); 342 (sh, 5.9); 379 (sh, 3.6); 575 (sh, 2.3); 662 (3.1)
2 [PF ₆]	161 (sh, 11.3); 402 (9.1)
2 [PF ₆] ₂	422 (3.9); 515 (3.5)
4	433 (12.8)
4 [PF ₆]	496 (2.9); 772 (2.8)
6b [PF ₆]	329 (sh, 11.5); 569 (7.9)
6b [PF ₆] ₂	354 (6.6); 415 (6.6); 508 (4.2); 791 (1.3)

Moreover, the LMCT band (SOMO⁻ⁿ → SOMO), the lowest energy absorption observed for the iron(III) species, is even more sensitive to the position of the arenophile (ring **A** or ring **B**). For example, the phenyl ethynyl organoiron(III), **1**[PF₆] absorbs at 662 nm, whereas the dinuclear Fe(III)/Ru(II) complex, undergoes the LMCT transition at 515 nm. The

large ipsochromic shift of the LMCT band upon **A**-ring complexation amounts to nearly 150 nm for the phenyl series. In other words, the energy of the ligand-centered orbital, SOMOⁿ, decreases much more upon complexation than does the energy of the SOMO. This suggests that the LMCT transition comes from the aryl-centered orbitals. Furthermore, the large blue shift of this transition provides strong evidence that the phenyl electrons of **2**[PF₆] are much less polarisable than those of **1**. In contrast, the naphthyl iron (III) series is characterized by a small *bathochromic* shift of the LMCT band upon (η⁵-Cp*)Ru⁺ complexation (19nm). This indicates that the naphthyl **A**-ring electrons are more polarisable after complexation onto the **B** ring of **4**. These UV spectroscopic data provide further examples, along with IR data, of the opposite effects that **A**-ring and **B**-ring complexation have on the electronic communication across the ethynyl linker.

Cyclic Voltammetry. Table 3.2.6 reports the reversible ($i_p^a/i_p^c = 1.0$), one-electron standard redox potentials for the iron(II)-iron(III) couples from the cyclic voltamograms. The reversibility of the oxidation reveals that the iron(III) species are stable at the electrode.

Table 3.2.6. Standard redox potentials measured by cyclic voltammetry.

compd	$E_0(\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}})^*, \text{ V}$	ref
1	-0.15	7a
2 [PF ₆]	0.090	this work
4	-0.136	this work
6b [PF ₆]	0.055	this work

*Conditions: 0.1 M tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate in CH₂Cl₂; scan rate = 0.1 V/s, Pt electrodes, V vs SCE (cf. ferrocene/ferrocenium 0.460 V vs SCE).

Compounds **1**^{7a} and **4** exhibit similar peak potentials, with the naphthyl acetylide adduct, **4**, being shifted anodically by 0.014 V, in accordance with a decrease (13 cm⁻¹) of the C-C infrared absorption (see above). The relative facility of oxidation of **4** is attributed to the lower aromaticity of the substituted naphthalene ring, which facilitates iron(III) stabilization through the contribution of electron density from the quinoidal mesomer. Similar aromaticity arguments have been made to describe the electrochemical behaviour of related phenyl and

anthracenyl acetylide iron compounds.⁸

Complexation of organoirons **1** and **4** by the (η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile to give **2[PF₆]** and **6b[PF₆]**, respectively, results in a large anodic shift in redox potential. Specifically, this difference amounts to 0.240 V for the phenyl adduct (**2[PF₆]**) and 0.191 V for the naphthyl one (**6b[PF₆]**) (Table 3.2.6). The increased difficulty of oxidation of the iron(II) results from three factors. Firstly, the fact that the bimetallic compounds are already cationic in the iron(II) state plays a role. Secondly, the electron-withdrawing nature of the arenophile perturbs the electronic environment of the electron-rich iron(II) center. Finally, the trapping of the aromatic π electrons via coordination to the arenophile affects the formation of the cumulenyl/quinoidal mesomer (Scheme 3.2.7). The latter two factors play a larger role for **2[PF₆]** than for **6b[PF₆]**, which explains the much larger anodic shift of the former, in agreement with the spectroscopic data.

Table 3.2.7. Least-squares fitted Mössbauer Spectroscopic Data.

Compd	IS ^a (QS), mm s ⁻¹	Fe ^{II} or Fe ^{III}	Ref
1	0.27 (2.02)	II	²⁶
1[PF₆]	0.25 (0.9)	III	²⁶
2[PF₆]₂	0.21 (0.74)	III	this work
4	0.26 (2.00)	II	this work
4[PF₆]	0.28 (0.97)	III	this work
6b[PF₆]	0.27 (2.05)	II	this work
6b[PF₆]₂	0.28 (0.95)	III	this work

Mössbauer Spectral studies. These spectral data are summarized in Table 3.2.7. The results point to the high-degree of purity of all products, only one doublet being seen in each spectrum.³⁵ All compounds, excepting **2[PF₆]₂**, behave like classical type I compounds in both oxidation states.²⁶ Surprisingly, **2[PF₆]₂**, an iron(III) complex, exhibits much lower isomer shift (IS = 0.21 mm/s) and quadrupole splitting (QS = 0.74 mm/s) values. The IS parameter is known to be very sensitive to the electronic density about the iron nucleus. It is possible that the positive charge around the Ru center is sensed by the iron nucleus both

through bonding and, considering the small Fe-Ru distance, through space. The QS value for **2**[PF₆]₂ is exceptionally small. It is significantly lower than for the iron(III) type I compound substituted with NO₂. This observation is consistent with a lower Fe-C_α bond order^{6L, 36} within **2**[PF₆]₂, in agreement with the IR data (see above). In conclusion, the (η⁵-Cp*)Ru⁺ arenophile on ring **A** both serves as a strong electron acceptor and effectively prevents Fe(III) stabilization by the trapping of aryl electron density.

Electron Spin Resonance Spectroscopy. The spectra for all paramagnetic compounds reported herein were taken both at 77 and, when electronic relaxation proved sufficiently rapid, 298 K. Table 3.2.8 summarizes the results. The spectra of **1**[PF₆] and **4**[PF₆] nearly appear superimposable at 77 K. However, whereas the complex **1**[PF₆] is not ESR active at 298 K, the complex with the naphthyl substituent displays a well resolved, sharp signal allowing the determination of the *g*_{iso} value at 298 K. Upon warming, the *g*_{iso} shifts from 2.155 to 2.013. These data, taken as a whole, suggest that SOMOs are very similar in both complexes, but, upon warming, reorganization takes place in the case of **4**[PF₆] and the ligand character of the radical increases.

Table 3.2.8. Electron Spin Resonance Spectroscopic Data.

Compd	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>g</i> ₃	<i>g</i> _{iso}	Δ <i>g</i>	<i>g</i> _{iso} ^b	reference
1 [PF ₆]	2.464	2.033	1.975	2.157	0.489	---	⁷
2 [PF ₆] ₂	2.506	2.031	1.972	2.170	0.534	---	this work
4 [PF ₆]	2.465	2.028	1.973	2.155	0.492	2.013	this work
6b [PF ₆] ₂	2.503	2.026	1.971	2.167	0.532	2.010	this work

^a At 77 K in CH₂Cl₂/C₂H₄Cl₂ (1:1) glass unless otherwise noted. ^b at 298 K

Upon complexation of the (η⁵-Cp*)Ru⁺ arenophile, the *g*₁ tensor increases for both the phenyl ethynyl, **2**[PF₆]₂, and 1-naphthyl ethynyl, **6b**[PF₆]₂, whereas *g*₂ and *g*₃ remain almost unchanged. As a consequence, the presence of the arenophile increases both the isotropy (*g*_{iso}) and anisotropy (Δ*g*) tensors. This is in line with previous observations for Fe(III) type I complexes for which the *g*_{iso} and Δ*g* values increase with the electron withdrawing character of the substituents on the phenyl ring.⁷ It has been assumed that ESR anisotropy arises

essentially from spin-orbit coupling. The more the unpaired electron is ligand centered, (i) the less anisotropic is the ESR signal; and (ii) its g_{iso} value approaches the g_e value ($g_e = 2.0023$). On the basis of this simple reasoning, we can conclude that the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile increases the iron character of the odd electron, by trapping the aryl electrons.

Inter-ring Haptotropic Rearrangements. As stated in the introduction, arene chromium tricarbonyl derivatives have frequently been employed to study inter-ring haptotropic migration focusing on $\eta^6\text{-}\eta^6$ metal shifts.¹⁰⁻¹⁶ Such transformations have been observed in sandwich compounds as well. For instance, the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile was shown to undergo inter-ring haptotropic rearrangement in the metallocyclic fused-ring system shown in Scheme 3.1.4.⁹ Another example, the inter-ring migration of the isolobal dicationic $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}^{2+}$ group was reported in the reaction of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{O}=\text{CMe}_2)_3][\text{BF}_4]_2$ with 1,2,5,6-tetramethylcorannulene ($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Me}_4$).³⁷ In both cases, the shifts of the arenophile are likely solvent assisted. In contrast, the absence of residual coordinating solvent to facilitate isomerization may explain the very slow, or nonexistent, migration of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ group generated *in situ* from $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl})]_4$ and an AgX salt in CD_3NO_2 , with $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Me}_4$.³⁸ In related studies, variable-temperature ^1H NMR spectroscopy have ruled out intramolecular migration ($\Delta G > 20$ kcal/mol) of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ unit on the corannulene or acecorannulene surface.³⁹ On the other hand, Wheeler and coworkers have shown,⁴⁰ that the regioselectivity of $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ *complexation* onto monosubstituted naphthalenes favors more electron-rich rings, and that in some instances, sterics plays a role even more important than that played by electronics. We found the same to be true for inter-ring haptotropic migration, as detailed below.

Among the reactions described in the present study, two were expected to give rise to chemically and redox induced inter-ring haptotropic rearrangements of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile based on steric and electronic arguments. As previously reported for a different system,²³ we expected to see a switch from the **B** haptotropomer to the **A** one (Scheme 3.2.2)

upon the deprotonation of **5B**[PF₆]₂. In other words, upon deprotonation, the steric encumbrance of the **A** ring was expected to be reduced to a larger extent than for the **B** ring. Furthermore, the strongly *electron-donating* organoiron substituent loses its positive charge upon deprotonation, and full conjugation is restored along the ethynyl linker. All three of these factors were expected to favor inter-ring slippage of the arenophile onto the substituted naphthyl ring. In agreement with the above arguments, the deprotonation of **5B**[PF₆]₂ yielded some of the **A** haptotropomer, **6A**[PF₆], along with the major product, **6B**[PF₆] in a 1:11 spectroscopic ratio (8 mole % underwent inter-ring haptotropic rearrangement, while 92% didn't) in MeOH/THF solution at room temperature.

More interestingly, based on X-ray data, we thought that an oxidation state dependant contraction/elongation of the Fe-C39 segment, might work in conjunction with electronics in favor of a redox-initiated inter-ring haptotropic rearrangement of the arenophile. Therefore, a regiopure sample of **6B**[PF₆] which is thermally stable and does not interconvert into **6A**[PF₆], was subjected to chemical oxidation and reduction cycles. The oxidation was carried out as described in the experimental section. Upon reduction with cobaltocene at ambient temperature, the ratio **6A**[PF₆] : **6B**[PF₆], was determined to be 6:94 by NMR. After a second redox cycle, the ratio was determined to be 12:88 by NMR. The small degree of haptotropic rearrangement induced during each oxidation/reduction cycle was *not* accompanied by decomplexation of the arenophile. The low overall degree of both above-mentioned inter-ring haptotropic rearrangements are accounted for by the steric encumbrance in both haptotropomers in both oxidation states.

3.2.5. Conclusions

In this contribution, we have detailed the efficient syntheses and complete spectroscopic and structural characterisations of a novel family of mono- and heterobinuclear acetylide complexes. These complexes feature an electron-rich (η^2 -dppe) (η^5 -Cp*)Fe end-group and another end-group of variable aromaticity as well as steric and electronic environment, sometimes including a cationic ruthenium sandwich complex. These syntheses

are noteworthy in that they exhibit regioselective complexation of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile onto either a phenyl, **2**[PF₆], or a naphthyl, **5B**[PF₆]₂, **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆], ring in the presence of four free and electron-rich phenyl rings. This preference is explained both by the steric encumbrance of the dppe phenyl rings and the excellent overlap between the electron-rich iron acetylide substituent and the ethynyl phenyl and naphthyl rings. Furthermore, the electron transfer properties among the complexes were roundly revealed to change as a function of whether the arenophile was collinear with the ligated iron (as in **2**[PF₆] and **6A**[PF₆]) or found on the unsubstituted naphthyl ring (**6B**[PF₆]). When complexed onto ring **A**, the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ fragment seems to be more efficient than the nitro group at reducing the electron density on the redox-active $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$ end group, whereas this fragment liberates **A**-ring electron density relative to the organoiron, **4**, when complexed onto ring **B**.

This work also represents the first thorough study of the changing electronic and steric environments of an arenophile on both the substituted and unsubstituted naphthyl rings between which it moves. Finally, a small degree of haptotropic rearrangement of the $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ arenophile was shown to occur at room temperature between the two naphthyl rings upon *in situ* variation of the electronic and steric environments. The low overall degree of inter-ring haptotropic rearrangement is accounted for by the steric encumbrance in both haptotropomers. A significant decrease in total steric strain might solve the above mentioned problems and give rise to better yields of inter-ring haptotropic rearrangements upon deprotonation, oxidation and reduction. In this vein, syntheses incorporating a less bulky arenophile are currently under way.

3.2.6 Experimental Section

General Procedures. Manipulations of air-sensitive compounds were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or in an argon-filled Jacomex 532 dry box. Tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, toluene, and pentane were dried and deoxygenated by distillation from sodium/benzophenone ketyl. Acetone was distilled from

P₂O₅. Dichloromethane and dichloroethane were distilled under argon from P₂O₅ and then from Na₂CO₃. Methanol was distilled over dried magnesium turnings. The following compounds were prepared following published procedures: 1-ethynylnaphthalene,⁴¹ ferrocenium hexafluorophosphate [Fe(η^5 -Cp)₂][PF₆] (FcPF₆),⁴² (η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)Fe-Cl,⁴³ (η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)Fe-C \equiv C-Ph (**1**),^{7a} and [(η^5 -Cp*)Ru(CH₃CN)₃][PF₆].^{24, 25} Potassium *tert*-butoxide (ACROS) was used without further purification. Infrared spectra were obtained as Nujol mulls or as films between KBr windows with a Bruker IFS28 FTIR infrared spectrophotometer (4000-400 cm⁻¹). UV-visible spectra were recorded on an UVIKON XL spectrometer. ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectra were recorded on a Bruker DPX200, Avance 300, Avance 500 NMR multinuclear spectrometer at ambient temperature, unless otherwise noted. Chemical shifts are reported in parts per million (δ) relative to tetramethylsilane (TMS), using the residual solvent resonances as internal references. Coupling constants (*J*) are reported in hertz (Hz), and integrations are reported as numbers of protons. The following abbreviations are used to describe peak patterns: br = broad, s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, t = triplet, h = heptet, m = multiplet. ¹H and ¹³C NMR peak assignments are supported by the use of COSY, HMQC, and HMBC experiments. High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a high-resolution ZabSpec TOF VG analytical spectrometer operating in the ESI⁺ mode, at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO), Rennes. Polyethyleneglycol (PEG) was used as internal reference and dichloromethane was used as solvent. EPR spectra were recorded on a Bruker EMX-8/2.7 (X-band) spectrometer. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were recorded with a 2.5 x 10⁻² C (9.25 x 10⁸ Bq) ⁵⁷Co source using a symmetric triangular sweep mode. Computer fitting of the Mössbauer data to Lorentzian line shapes was carried out with a previously reported computer program.⁴⁴ The isomer shift values are reported relative to iron foil at 298 K. Elemental analyses were conducted on a Thermo-FINNIGAN Flash EA 1112 CHNS/O analyzer by the Microanalytical Service of the

CRMPO at the University of Rennes 1, France, and by Ilse Beetz Microanalytisches Laboratorium, Kronach, Germany.

$[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\{(\eta^6\text{-phenyl})\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]$ ($2[\text{PF}_6]$). The previously described product, **1**, (0.260 g, 0.377 mmol) and $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ (0.1715 g, 0.377 mmol, 1 equiv.) were combined with 10 mL of CH_2Cl_2 . This red solution was stirred overnight at RT, protected from light and then filtered into a new Schlenk flask. The filtrate was partially precipitated with diethyl ether. The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried *in vacuo* to yield 0.270 g (0.252 mmol) of red powder (69 % yield), which was crystallized by slow diffusion of diethyl ether into a concentrated dichloromethane solution of the product. HRMS ESI⁺: *m/z* calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{59}^{56}\text{FeP}_2^{102}\text{Ru}$ (C^+), 927.24849; found, 927.2504. ¹H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.68 (m, 4H, *o*-Ar dppe); 7.43 (m, 8H, 4*m*-Ar dppe and 4*p*-Ar dppe); 7.32 (t, ³*J*_{H-H} = 6.8 Hz, 4H, *m*-Ar dppe); 7.21 (t, ³*J*_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, *o*-Ar dppe); 5.53 (t, ³*J*_{H-H} = 5.6 Hz, 2H, *m*-C₆H₅); 5.45 (d, ³*J*_{H-H} = 5.2 Hz, 1H, *p*-C₆H₅); 5.06 (d, ³*J*_{H-H} = 5.8 Hz, 2H, *o*-C₆H₅); 2.46 (m, 2H, CH₂/dppe); 2.02 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.75 (s, 15H, Ru-Cp^{*}); 1.34 (s, 15H, Fe-Cp^{*}). ¹³C{¹H} NMR (50 MHz, acetone-*d*₆): δ 137.15 (br s, C_α); 133.91 (s, *o*-Ar/dppe); 133.60 (s, *o*-Ar/dppe); 129.64 and 129.53 (s, *p*-Ar/dppe); 127.65 (s, *m*-Ar/dppe); 95.01 (s, Ru-Cp^{*}); 93.10 (s, *o*-C₆H₅); 88.80 (br s, Fe-Cp^{*}); 86.27 (s, *m*-C₆H₅); 84.17 (s, *p*-C₆H₅); 84.1 (s, *ipso*-C₆H₅); 29.85 (m, CH₂/dppe); 10.37 (s, Ru-Cp^{*}); 10.22 (s, Fe-Cp^{*}). ³¹P NMR (81 MHz, acetone-*d*₆): δ 98.85 (s, dppe); -143.0 (h, ¹*J*_{P-F} = 708 Hz, PF₆).

$[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\{(\eta^6\text{-phenyl})\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]_2$ ($2[\text{PF}_6]_2$). A 180 mg (0.168 mmol) quantity of the Fe (II) complex $2[\text{PF}_6]$ and 1 equiv. (0.056 g, 0.168 mmol) of FcPF₆ were combined and cooled to -60 °C under inert atmosphere before being dissolved in cold THF (-60 °C) and allowed to warm to room temperature overnight with stirring. The following morning, a reddish solid was visible in the solution. Enough dichloromethane (30 °C) was added to dissolve the solid, and the product was precipitated from cold diethyl

ether. Removal by canula filter of the supernatant, one diethyl ether washing and repetition of the partial precipitation yielded 0.175 g (86 %) of dark product upon vacuum drying. Orange, plate-like crystals were obtained upon the slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of product at -20°C . HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{59}^{56}\text{FeP}_2^{102}\text{Ru}$ (C⁺⁺), 463.6242; found, 463.6253. ¹H NMR (200 MHz, acetone-*d*₆): δ 15.5 (br s, 2H, ArH); 7.9 (br s, 3H, ArH); 7.6 (br s, 6H, ArH); 6.1 (br s, 3H, ArH); 3.5 (br s, 5H, ArH); 2.8 (s, 3H, ArH); 2.75 (m, 2H CH₂/dppe); 2.7 (s, 15H, Ru-Cp*); 0.8 (m, 2H, CH₂/dppe); -3.9 (br s, 1H, ArH); -9.7 (br s, 2H, ArH); -11.7 (br s, 15H, Fe-Cp*).

[(η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)Fe=C=CH-*I*-Naphthyl][BPh₄] (3[BPh₄]). To an excess of freshly made 1-naphthyl acetylene (0.304 g, 2.0 mmol) was added 0.704 g (1.13 mmol) of (η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)FeCl along with 10 mL of MeOH and 3 mL of THF under inert atmosphere. The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes at which point, 0.386 g (1.13 mmol) of NaBPh₄ in THF was added via canula, and the reaction was stirred overnight at room temperature in the absence of light. The solvents were then evaporated and the solid extracted with CH₂Cl₂ and partially precipitated from pentane. After one pentane washing (10 mL), the brown, gluey paste was dried under vacuum to yield 1.002 g of brown powder (1.057 mmol, 94 %). HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{P}_2^{56}\text{Fe}$: (C⁺), 741.2502; found, 741.2502. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 1623, 1606 (d, C=C). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.88 – 6.56 (m, 47H, Ar/dppe, Ar/BPh₄ and Ar/napht); 5.76 (t, ⁴J_{H-P} = 4.0Hz, 1H, *H*_{vin}); 2.90 (m, 2H, CH₂/dppe); 2.32 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.57 (s, 15H, Fe-Cp*). ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ 356.70 (t, ²J_{P-C} = 33 Hz, C_α); 137.0 – 122.5 (m, Ar/BPh₄, Ar/napht and Ar/dppe); 122.0 (s, C_β); 100.60 (s, Fe-Cp*); 30.15 (m, CH₂/dppe); 10.78 (s, Fe-Cp*). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 88.74 (s, dppe); -143.0 (h, ¹J_{P-F} = 708 Hz, PF₆). Anal. Calcd for C₇₂H₆₇BP₂Fe: C, 81.51; H, 6.37. Found: C, 81.65; H, 6.53.

[(η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)Fe=C=CH-*I*-Naphthyl][PF₆] (3[PF₆]). An excess of freshly deprotected 1-naphthyl acetylene (1.09 equiv., 0.250 g, 1.64 mmol,) was combined with

NaPF₆ (1.2 equiv., 0.3023 g, 1.800 mmol) and stirred in MeOH (20 mL) for 30 minutes before a THF solution of (η²-dppe)(η⁵-Cp*)FeCl (0.921 g, 1.47 mmol) was added via canula. The reaction was stirred overnight at room temperature in the absence of light. The solvents were then evaporated and the solid extracted with CH₂Cl₂ and partially precipitated from pentane to yield a brown, gluey paste. After one pentane washing (10 mL), and vacuum drying, a brown powder was obtained at a yield of 1.303 g (1.214 mmol, 83 %). HRMS (ESI⁺): m/z calcd for C₄₈H₄₇P₂⁵⁶Fe (C⁺), 741.25024; found, 741.2482. FT-IR (Nujol. cm⁻¹): 1588 s and 1510 s. ¹H NMR (200 MHz, acetone-*d*₆): δ 7.94 – 6.73 (m, 27H, *Ar*/dppe, *Ar*/naphth); 5.79 (t, ⁴*J*_{H-P} = 4.4Hz, 1H, *H*_{vin}); 3.29 (m, 2H, CH₂/dppe); 2.77 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.74 (s, 15H, Fe-Cp*). ³¹P NMR (81 MHz, acetone-*d*₆): δ 88.95 (s, dppe); -143.0 (h, ¹*J*_{P-F} = 708 Hz, PF₆).

[(η²-dppe)(η⁵-Cp*)Fe-C≡C-*I*-Naphthyl] (4). To 1.002 g (1.057 mmol) of 3[BPh₄] was added 1.2 equivalents of *t*-BuOK (142 mg) along with 10 mL of MeOH and 5 mL of THF. The mixture was stirred at room temperature for two hours after which the solvents were evaporated under vacuum, and the remaining solid was extracted in THF and partially precipitated from methanol. The resulting precipitate was washed three times with pentane and vacuum dried to yield 0.630 g of orange powder (0.85 mmol, 81 %) from which crystals were obtained via the slow diffusion of methanol into a concentrated dichloromethane solution of the product. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for C₄₈H₄₆P₂⁵⁶Fe (C⁺), 740.2424; found, 740.2419. ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ 8.09 (t, 4H, ³*J*_{H-H} = 7.8 Hz, *H**Ar*/dppe); 8.02 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 9.6 Hz, *H**Ar*); 7.86 (d, 1 H, ³*J*_{H-H} = 8.0 Hz); 7.6 – 7.3 (m, 19 H, *H**Ar*); 7.20 (t, 1 H, ³*J*_{H-H} = 7.2 Hz, *H**Ar*); 7.1 (d, 1 H, ³*J*_{H-H} = 7.2 Hz, *H**Ar*); 2.77 (m, 2H, dppe) 2.05 (m, 2H, dppe); 1.54 (s, 15H, FeCp*). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ 145.07 (t, ²*J*_{P-C} = 39.2 Hz, FeC≡C); 139.8 – 122.1 (m, *Ar*/napt and *Ar*/dppe); 119.7 (s, FeC≡C); 87.83 (s, FeCp*); 30.79 (m, CH₂/dppe); 10.28 (s, FeCp*). ³¹P NMR (CDCl₃, 81 MHz) δ 101 (s, dppe). Anal. Calcd for C₄₈H₄₆FeP₂.CH₃OH (crystallization solvent): C, 76.16; H, 6.52. Found: C, 75.80; H, 6.28.

$[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-}I\text{-Naphthyl}][\text{PF}_6]$ (4** $[\text{PF}_6]$).** The Fe (II) complex, **4**, (0.260 g, 0.232 mmol) and 0.92 equiv. (0.073 g, 0.213 mmol) of FCpF_6 were combined and cooled to $-60\text{ }^\circ\text{C}$ under inert atmosphere before being dissolved in cold THF ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) and allowed to warm to room temperature overnight with stirring. The following morning, the solution was concentrated and the product precipitated from a 4:1 mixture of cold ether/pentane. Removal by canula filter of the supernatant and vacuum drying yielded 0.206 g (70 %) of a very dark powder which was formed orange, plate-like crystals by slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of the product. HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{46}^{56}\text{FeP}_2$ (C^+), 740.2424; found, 740.2415. ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ 33.06 (s, 1H, ArH); 16.74 (br s, 1H, ArH); 16.37 (s, 1H, ArH); 6.94 (s, 4H, ArH); 6.67 (s, 1H, ArH); 6.50 (s, 1H, ArH); 3.82 (s, 5H) 2.08 (br s, 2H, CH_2/dppe); -2.60 (s, 1H, ArH); -2.91 (br s, 2H, CH_2/dppe); -4.91 (s, 1H, ArH); -10.46 (br s, 15H, Fe-Cp^{*}); -52.68 (br s, 1H, ArH); -63.78 (br s, 1H, ArH). ^{31}P NMR (δ , 121.5 MHz, acetone- d_6): δ 315 (br s, $w_{1/2} = 21200$ Hz, dppe); -143.6 (h, $^1J_{\text{P-F}} = 708$ Hz, PF_6). Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{FeP}_3$: C, 65.10; H, 5.24. Found: C, 65.21; H, 5.58.

$[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}=\text{C}=\text{CH-1-}\{(\eta^6\text{-naphthyl})\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]_2$ (5B** $[\text{PF}_6]_2$).** The iron vinylidene, **3** $[\text{PF}_6]$, (1.072 g, 1.21 mmol) and $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ (0.5456 g, 0.9 equiv.) were cooled to $0\text{ }^\circ\text{C}$ under inert atmosphere and combined with 30 mL of CH_2Cl_2 . This reddish orange solution was stirred for 1 h at $0\text{ }^\circ\text{C}$ after which all insoluble ruthenium starting material had been consumed. This solution was then filtered via canula under argon, and the filtrate was concentrated and partially precipitated with diethyl ether. The brown, gluey paste isolated by filtration was washed multiple times with a mixture of mostly THF and a few drops of dichloromethane until the filtrate was colorless. The product was then dried *in vacuo* to yield 1.020 g of yellow powder (0.804 mmol, 74 % yield), which crystallized into long, yellow fibers by slow diffusion of pentane into a solution of the product in dichloromethane. While the major, isolated, product contained only the b regioisomer, the

THF washings rinsed away vinylidene starting material as well as a small quantity of the b regioisomer and *all* of the present a regioisomer. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₅₈H₆₂P₂⁵⁶Fe¹⁰²Ru (C⁺⁺), 489.1360; found, 489.1368. ¹H NMR (200 MHz, acetone-*d*₆): δ 7.83 – 7.63 (m, 12H, *ArH*); 7.49 – 7.21 (m, 10H, *ArH*); 7.35 (d, *napht* H-2); 7.20 (t, *napht* H-3); {The two above peaks are attributable by the use of COSY, HMBC and HMQC experiments. The determinations of *J*, integration and precise δ are rendered impossible by the dominance of dppe *Ar* peaks in the region}; 6.85 (d, ³*J*_{H-H} = 7.0 Hz, 1H, *Napht* H-2); 6.72 (d, ³*J*_{H-H} = 6.0 Hz, 1H, *napht* H-5); 6.28 (t, ³*J*_{H-H} = 5.8 Hz, 1H, *napht* H-6); 6.16 (t, ³*J*_{H-H} = 5.6 Hz, 1H, *napht* H-7); 6.01 (d, ³*J*_{H-H} = 6.2 Hz, 1H, *napht* H-8); 5.14 (t, ⁴*J*_{H-P} = 4.6, 1H, *H*_{vin}); 3.30 (m, 2H, CH₂/dppe); 2.73 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.77 (br s, 15H, Fe-Cp*); 1.70 (s, 15H, Ru-Cp*). ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, acetone-*d*₆): δ 353.4 (t, ²*J*_{P-C} = 34 Hz, C_α); 134.0 – 125.0 (m, C_{Ar}); 130.8 (s, *Napht* C-2); 126.1 (s, *Napht* C-1); 125.2 (s, *Napht* C-3); 119.5 (s, C_β); 101.3 (s, Fe-Cp*); 97.80 (s, *Napht* C-9); 93.9 (s, *Napht* C-10); 93.93 (s, Ru-Cp*) 93.46 (s, *Napht* C-4); 88.47 (s, *Napht* C-6); 88.23 (s, *Napht* C-7); 85.57 (s, *Napht* C-5); 81.82 (s, *Napht* C-8); 29.85 (m, CH₂/dppe); 9.82 (s, Fe-Cp*); 8.95 (s, Ru-Cp*). ³¹P NMR (81 MHz, acetone-*d*₆): δ 86.42 (dd, ²*J*_{P-P} = 91 Hz, dppe); -143.0 (h, ¹*J*_{P-F} = 707 Hz, PF₆). Anal. Calcd for C₅₈H₆₂F₁₂P₄FeRu·CH₂Cl₂ (crystallization solvent): C, 52.38; H, 4.77. Found: C, 52.75; H, 4.83.

[(η²-dppe)(η⁵-Cp*)Fe-C≡C-1-{(η⁶-naphthyl)Ru(η⁵-Cp*)}][PF₆] (**6A**[PF₆]). Compound **4** (0.300 g, 0.405 mmol) and [(η⁵-Cp*)Ru(CH₃CN)₃][PF₆] (0.203 g, 0.405 mmol) were combined with 10 mL of CH₂Cl₂ in a Schlenk flask. This red solution was stirred for a minimum of four hours at RT, protected from light. The solution was then filtered into another Schlenk flask, and the filtrate was partially precipitated with a diethyl ether/pentane solution (4:1). The product isolated by filtration was washed twice with 2 mL portions of diethyl ether and dried *in vacuo* to yield 0.318 g (0.284 mmol, 70 % yield) of deep red powder. This procedure results in a mixture of regioisomers **6A**[PF₆] and **6B**[PF₆] in the ratio

a:b = 47:53 (^1H NMR), from which plate-like, orange crystals of **6A**[PF₆] were formed by slow diffusion of pentane into a THF solution of the mixture. HRMS (ESI⁺): calcd for C₅₈H₆₁⁵⁶FeP₂¹⁰²Ru (C⁺), 977.26414; found, 977.2662. ^1H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆, 193 K): δ 8.05 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, ArH); 7.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, ArH); 7.70 – 7.45 (m, 13H, ArH); 7.35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, ArH); 7.16 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 1H, ArH); 7.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H, ArH); 6.70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, 1H, ArH); 6.54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, 1H, Napht H-4); 6.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz, 1H, Napht H-3); 5.58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, 1H, Napht H-2); 2.28 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.86 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.58 (s, 15H, Ru-Cp*); 1.48 (br s, 15H, Fe-Cp*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ 135.3 – 127.0 (m, ArC); 97.64 (s, Napht C-9); 96.87 (s, Napht C-10); 93.53 (s, Napht C-1); 91.7 (s, Ru-Cp*); 90.9 (s, Napht C-2); 88.6 (br s, Fe-Cp*); 87.4 (s, Napht C-3); 82.4 (s, Napht C-4); 30.0 (m, CH₂/dppe); 9.94 (s, Fe-Cp*); 8.71 (s, Ru-Cp*). ^{31}P NMR (121.5 MHz, acetone-*d*₆, 193 K): δ 97.77 (dd, $^2J_{\text{P-P}} = 16.3$ Hz, dppe); –143.0 (h, $^2J_{\text{P-F}} = 708$ Hz, PF₆). Anal. Calcd for C₅₈H₆₁F₆FeP₃Ru: C, 62.09; H, 5.48. Found: C, 61.49; H, 5.67.

[(η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)Fe-C \equiv C-1-{(η^6 -naphthyl)Ru(η^5 -Cp*)}][PF₆] (6B**[PF₆]).** A 0.700 g (0.552 mmol) quantity of (**5B**[PF₆]₂) was combined with 0.0804 g (1.3 equiv) of potassium *tert*-butoxide and dissolved in methanol. The solution underwent an immediate color change to purple. After two hours, the solvent was evaporated and the product extracted with dichloromethane. This solution was concentrated, and the product was precipitated from pentane and dried under vacuum, yielding 0.550 g (0.446 mmol, 80 %) of a very dark powder. HRMS (ESI⁺): calcd for C₅₈H₆₁⁵⁶FeP₂¹⁰²Ru (C⁺), 977.26414; found, 977.2667. ^1H NMR (200 MHz, acetone-*d*₆): δ 8.0 – 7.0 (m, 23H, ArH); 6.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, 1H, Napht H-5); 6.27 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, 1H, Napht H-8); 5.82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H, Napht H-6); 6.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$ Hz, 1H, Napht H-7); 2.69 (m, 2H, CH₂/dppe); 2.65 (m, 2H, CH₂/dppe); 1.69 (s, 15H, Ru-Cp*); 1.51 (br s, 15H, Fe-Cp*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , 75.5 MHz, CDCl₃): δ 135.3 – 127.0 (m, Ar); 96.21 (s, Napht C-10); 93.1 (s, Ru-Cp*); 89.5 (s, Fe-Cp*); 87.77 (s, napht C-7); 87.65 (s,

napht C-6); 85.40 (s, napht C-5); 84.75 (s, napht C-8); 30.0 (m, CH₂/dppe); 9.71 (br s, Fe-Cp*); 8.99 (br s, Ru-Cp*). ³¹P NMR (121 MHz, acetone-*d*₆): δ 98.90 (dd, ²J_{P-P} = 412.5 Hz, dppe); -143.0 (h, ¹J_{P-F} = 708 Hz, PF₆). Anal. Calcd for C₅₈H₆₁F₆FeP₃Ru.CH₂Cl₂ (solvate observed in crystal structure): C, 58.72; H, 5.26. Found: C, 58.80; H, 5.47.

[(η²-dppe)(η⁵-Cp*)Fe-C≡C-1-{(η⁶-naphthyl)Ru(η⁵-Cp*)}][PF₆]₂ (6B**[PF₆]₂).** A 0.420 g (0.375 mmol) quantity of the Fe (II) complex, **6B**[PF₆], and 0.94 equiv. (0.1202 g, 0.352 mmol) of FcPF₆ were combined and cooled to -60 °C before being dissolved in cold THF (-60 °C) and allowed to warm to room temperature overnight with stirring. The following morning, a solid was visible in the brown solution. Dichloromethane was added to dissolve the solid, and the product was precipitated twice from cold diethyl ether. The brown, gluey paste obtained was washed with diethyl ether and then with THF until the filtrate was colorless, yielding 0.350 g (78 %) of pure product upon vacuum drying. Crystals were obtained *via* the slow diffusion of diethyl ether into a dichloromethane solution of the product at -4 °C. HRMS (ESI⁺): calcd for HRMS (ESI⁺): calcd for C₅₈H₆₁F₆⁵⁶FeP₃¹⁰²Ru [(C⁺⁺PF₆⁻)⁺], 1122.2302; found, 1122.2306. ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ 29.78 (s, 1H, ArH); 13.94 (br s, 1H, ArH); 8.46 (s, 1H, ArH); 7.77 (s, 2H, ArH); 7.58 (s, 1H, ArH); 7.44 (s, 1H, ArH); 6.98 (s, 2H, ArH); 6.38 (s, 1H, ArH); 5.94 (s, 1H, ArH); 4.78 (s, 1H, ArH); 3.61 (s, 2H, ArH); 3.51 (s, 2H, CH₂/dppe); 2.91 (s, 3H, ArH); 2.64 (s, 1H, ArH); 2.39 (s, 1H, ArH); 2.05 (s, 15H, Ru-Cp*); 1.34 (s, 1H, ArH); 1.30 (s, 1H, ArH); 0.47 (br s, 2H, CH₂/dppe); -0.26 (br s, 2H, ArH); -6.37 (s, 1H, ArH); -11.34 (s, 15H, Fe-Cp*); -14.06 (br s, 1H, ArH); -40.03 (br s, 1H, ArH); -57.78 (br s, 1H, ArH). ³¹P NMR (121 MHz, acetone-*d*₆): δ 340 (br s, *w*_{1/2} = 21258 Hz, dppe); -143.8 (h, ¹J_{P-F} = 708 Hz, PF₆). Anal. Calcd for C₅₈H₆₁F₁₂FeP₄Ru.CH₃OH (crystallization solvent): C, 54.55; H, 5.04. Found: C, 54.15; H, 5.13.

X-ray Crystal Structure Determinations. Single crystals suitable for X-ray crystallography of compounds **2**[PF₆], **2**[PF₆]₂, **4**, **4**[PF₆], **6A**[PF₆], **6B**[PF₆], and **6B**[PF₆]₂ were obtained as described above, and were mounted with epoxy cement on the tip of a glass

fiber. Crystal, data collection, and refinement parameters are given in Table 3.2.2. All the compounds were studied on a Kappa-CCD Enraf-Nonius FR590 diffractometer equipped with a bidimensional CCD detector employing graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The cell parameters were obtained with Denzo and Scalepack with 10 frames (psi rotation: 1° per frame).⁴⁵ The data collection provided reflections for the seven compounds (Table 3.2.2).⁴⁶ Subsequent data reduction with Denzo and Scalepack⁴⁵ gave the independent reflections (Table 3.2.2). The space groups were chosen based on the systematic absences in the diffraction data. In the crystal lattice of **2**[PF₆]₂, four molecules of dichloromethane per asymmetric unit were present in a severely disordered form. They were treated as a diffuse contribution using the program SQUEEZE. All structures were solved with SIR-97 which revealed the non-hydrogen atoms.⁴⁷ After anisotropic refinement, the remaining atoms were found in Fourier difference maps. The complete structures were then refined with SHELXL97 by the full-matrix least-squares procedures on reflection intensities (F^2).⁴⁸ The absorption was not corrected. In all cases the non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement coefficients, and all hydrogen atoms were treated as idealized contributions. Atomic scattering factors were taken from the literature.⁴⁹ ORTEP views of the compounds were generated with ORTEP-3 for windows.⁵⁰

Acknowledgments. The authors would like extend hearty thanks to Dr B. Demerseman (Rennes) for a generous gift of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$. Dr. F. Paul is gratefully acknowledged for stimulating discussions. Prof. M. Tilset (Oslo, Norway) is acknowledged for his help in acquiring elemental analyses. Thanks are also expressed to J.-Y. Thépot and F. Justaud (Rennes), A. Mari (Toulouse), and Dr.s P. Jehan and P. Guénot (CRMPO, Rennes) for skillful assistance in recording ESR, Mössbauer, and high resolution mass spectra, respectively. The Ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MENESR, grant for J. S.-T.) is gratefully acknowledged for funding.

Supporting Information Available: Crystallographic files in .CIF format for the seven reported X-ray crystal structures are available free of charge *via* the internet at <http://pubs.acs.org>.

References.

- ¹ (a) Robertson, N.; Mc. Gowan, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 96-103. (b) Carroll, R. L.; Gorman, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 4379-4400. (c) Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791-803. (d) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178/180, 427-505. (e) Paul, F.; Lapinte, C. In *Unusual Structures and Physical Properties in Organometallic Chemistry*; Gielen, M., Willem, R., Wrackmeyer, B., Eds.; Wiley: San Francisco, 2002; pp 219-295.
- ² Pour des études sur les fils moléculaires organométalliques riches en carbone, voir: (a) Rigaut, S.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1585-1601. (b) Bruce, M. I.; Low, P. J. *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 50, 179-444. (c) Szafert, S.; Gladysz, J. A. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4175-4205. (d) Yam, V. W.-W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 555-563. (e) Powell, C. E.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 725-756. Pour une revue récente sur les fils moléculaires organiques, voir: (f) James, D. K.; Tour, J. M. *Top. Current Chem.* **2005**, 257, 33-62.
- ³ Pour des revues récentes, voir: (a) Moussa, N. O.; Molnar, G.; Bonhommeau, S.; Zwick, A.; Mouri, S.; Tanaka, K.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 107205/107201-107205/107204. (b) Mendes, P. M.; Flood, A. H.; Stoddart, J. F. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* **2005**, 80, 1197-1209. (c) Benniston, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 573-578. (d) Bousseksou, A.; Molnar, G.; Matouzenko, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353-4369.
- ⁴ Voir par exemples: (a) Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Morall, J. P.; Samoc, M.; Paul, F.; Roisnel, T.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, 24, 4280-4288. (b) Hu, Q. Y.; Lu, W. X.; Tang, H. D.; Sung, H. H. Y.; Wen, T. B.; Williams, I. D.; Wong, G. K. L.; Lin, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2005**, 24, 3966-3973. (c) Fillaut, J.-L.; Perruchon, J.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Gohlen, S.; Allain, M.; Migalska-Zalas, A.; Kityk, I. V.; Sahraoui, B. *Organometallics* **2005**, 24, 687-695. (d) Venkatesan, K.; Blacque, O.; Fox, T.; Alfonso, M.; Schmalle, H. W.; Berke, H. *Organometallics* **2004**, 23, 1183-1186. (e) Jiao, J.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Beatty, A. M.; Fehner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7522-7523. (f) Wong, K. M.-C.; Lam, S. C.-F.; Ko, C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W.; Roue, S.; Lapinte, C.; Fathallah, S.; Costuas, K.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7086-7097. (g)

Powell, C. E.; Humphrey, M. G.; Cifuentes, M. P.; Morall, J. P.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11264-11266. (h) Naklicki, M. L.; White, C. A.; Plante, L. L.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1880-1885.

- ⁵ Pour une revue récente sur la mesure directe de conduction, voir: (a) James, D. K.; Tour, J. M. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 4423-4435. Pour des études de transfert d'électron, voir: (b) Benniston, A. C.; Harriman, A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 169-179. (c) Ren, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 4854-4870. (d) Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273-325. (e) Schwab, P. F. H.; Levin, M. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933. (f) Schwab, P. F. H.; Smith, J. R.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1197-1279. (g) Qi, H.; Gupta, A.; Noll, B. C.; Snider, G. L.; Lu, Y.; Lent, S. S.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15218-15227. (h) Blum, A. S.; Ren, T.; Parish, D. A.; Trammell, S. A.; Moore, M. H.; J. G. Kushmerick; Xu, G.-L.; Deschamps, J. R.; Polack, S. K.; Shashidar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10010-10011. (i) Xu, G.-L.; Crutchley, R. J.; DeRosa, M. C.; Pan, Q.-J.; Zhang, H.-X.; Wang, X.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13354-13365. (j) Schull, T. L.; Kushmerick, J. G.; Patterson, C. H.; George, C.; Moore, M. H.; Pollack, S. K.; Shashidhar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3202-3203. (h) Astruc, D. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*; VCH: New York, 1995.
- ⁶ Costuas, K.; Paul, F.; Toupet, L.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 2053-2068.
- ⁷ (a) Denis, R.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4240-4251. (b) Paul F.; Mevellec, J.-Y.; Lapinte, C. *Dalton Trans.* **2002**, 1783 – 1790. (c) Paul, F.; Toupet, L.; Thepot, J.-Y.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5464-5478.
- ⁸ de Montigny, F. *Nouveaux complexes organofers à motif anthracénique pour l'électronique moléculaire*. Thèse, Université de Rennes 1, **2004**.
- ⁹ Takemoto, S.; Oshio, S.; Shiromoto, T.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 801-804.
- ¹⁰ Oprunenko, Y. F. *Russian Chem. Rev.* **2000**, *69*, 683-704.
- ¹¹ (a) Deubzer, B. Ph.D. Thesis Technische Hochschule, München, 1966. (b) Albright, T. A.; Hofmann, P.; Hoffman, R.; Lillya, C. P.; Dobosh, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396.
- ¹² Oprunenko, Y. F.; Malyugina, S. G.; Ustynyuk, Y. A.; Ustynyuk, N. A.; Kravstov, D. N.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 357-368.

-
- ¹³ (a) Yashima, E.; Fukaya, H.; Okamoto, Y. *J. Chromatogr. A* **1994**, 677, 11-19. (b) Ramsden, J. A.; Garner, C. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1991**, 10, 1631-1633.
- ¹⁴ Oprunenko, Y. F.; Malyugina, S. G.; Nesternko, P.; Mityuk, D.; Malyshev, O. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 42-47.
- ¹⁵ Oprunenko, Y. F.; Akhmedov, N. G.; Laikov, D. N.; Malyugina, S. G.; Mstislavsky, V. I.; Roznyatovsky, V. A.; Ustynyuk, Y. A.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 136-145.
- ¹⁶ Oprunenko, Y. F.; Malyugina, S. G.; Babushkina, O. Y.; Ustynyuk, Y. A.; Nesterenko, P. N.; Ustynyuk, N. A.; Kravtsov, D. N.; Piven, V. A. *Metalloorg. Khim.* **1988**, 1, 384-388.
- ¹⁷ Laikov, D. N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 151-156.
- ¹⁸ Benn, R.; Mynott, R.; Topalovic, I.; Scott, F. *Organometallics* **1989**, 8, 2299-2305.
- ¹⁹ Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 113-121.
- ²⁰ Boese, R.; Stanger, A.; Stellberg, P.; Shazar, A. *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1475-1477.
- ²¹ Jahr, H. C.; Nieger, M.; Dötz, K. H. *Chem. Commun.* **2003**, 2866-2867.
- ²² Dötz, K. H.; Jahr, H. C. *Chem. Rec.*, **2004**, 4, 61-71.
- ²³ Pan, J.; Kampf, J. W.; Ashe III, A. J. *Organometallics* **2006**, 25, 197-202.
- ²⁴ Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1698-1719.
- ²⁵ Mbaye, M. D.; Demerseman, B.; Renaud, J.-L.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 835-841.
- ²⁶ Connelly, N. G.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lapinte, C.; Lastra, E.; Maher, J. P.; Le Narvor, N.; Rieger, A. L.; Rieger, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2575-2578.
- ²⁷ Nolan, S. P.; Martin, K. L.; Stevens, E. D.; Fagan, P. J. *Organometallics* **1992**, 11, 3947-3953.
- ²⁸ Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C.; Caspar, J. V.; Krusic, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2981-2983.
- ²⁹ See, for example, Chapter 4 of this thesis.
- ³⁰ (a) Roue, S.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 594-604. (b) Bruce, M. I.; Costuas, K.; Davin, T.; Ellis, B. G.; Halet, J.-F.; Lapinte, C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; Toupet, L.; White, A. H. *Organometallics* **2005**, 24, 3864-3881. (c) Paul, F.; Ellis, B. G.; Bruce, M. I.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics*

- 2006**, 25, 649-665. (d) Bruce, M. I.; Low, P. J.; Hartl, F.; Humphrey, P. A.; de Montigny, F.; Jevric, M.; Lapinte, C.; Perkins, G. J.; Roberts, R. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2005**, 24, 5241-5255. (e) Bruce, M. I.; De Montigny, F.; Jevric, M.; Lapinte, C.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2860-2871. (f) Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Gaudio, M.; Lapinte, C.; Melino, G.; Paul, F.; Skelton, B. W.; Smith, M. E.; Toupet, L.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 1601-1609. (g) Roue, S.; Lapinte, C.; Bataille, T. *Organometallics* **2004**, 23, 2558-2567. (i) Coat, F.; Paul, F.; Lapinte, C.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 368-378. (j) Roue, S.; Le Stang, S.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 353-366. (k) Jiao, H.; Costuas, K.; Gladysz, J. A.; Halet, J.-F.; Guillemot, M.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9511-9522. (l) Argouarch, G.; Thomिनot, P.; Paul, F.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 209-222. (m) Courmarcel, J.; Le Gland, G.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 670, 108-122.
- ³¹ (a) Guillaume, V.; Mahias, V.; Mari, A.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, 19, 1422-1426. (b) Fettingер, J. C.; Mattamana, S. P.; Poli, R.; Rogers, R. D. *Organometallics* **1996**, 15, 4211-4222. (c) Weyland, T.; Costuas, K.; Mari, A.; Halet, J.-F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1998**, 17, 5569-5579.
- ³² Hubig, S. M.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 831-873.
- ³³ Randic, M. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3449-3605.
- ³⁴ Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*; VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1995.
- ³⁵ (a) Greenwood, N. N. *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1971. (b) Varret, F.; Mariot, J.-P.; Hamon, J.-R.; Astruc, D. *Hyperfine Interact.* **1988**, 39, 67-81.
- ³⁶ Guillaume, V.; Thomинot, P.; Coat, F.; Mari, A.; Lapinte, C.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 75-80.
- ³⁷ Alvarez, C. M.; Angelici, R. J.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Organometallics* **2003**, 22, 624-626.
- ³⁸ Vecchi, P. A.; Alvarez, C. M.; Ellern, A.; Angelici, R. J.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Organometallics* **2005**, 24, 4543-4552.

-
- ³⁹ (a) Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; O'Connor, J. M.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4781-4782. (b) Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; O'Connor, J. M.; Siegel, J. S. *Chem. Commun.* **2004**, 950-951.
- ⁴⁰ Wheeler, D. E.; Hill, S. T.; Carey, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 157-161.
- ⁴¹ John, J. A.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15515-15534.
- ⁴² Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- ⁴³ Roger, C.; Hamon, P.; Toupet, L.; Rabaa, H.; Saillard, J.-Y.; Hamon, J.-R.; Lapinte, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 1045-1054.
- ⁴⁴ (a) Boinnard, D.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Savariault, J.-M.; Varret, F.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271-281. (b) Varret, F. *International Conference on Mössbauer Effects Applications*; Varret, F. Ed., Indian Science Academy, New Delhi, 1982; Jaipur, India, 1981.
- ⁴⁵ Otwinowski, Z.; Minor, W. Processing of X-ray Diffraction Data Collected In Oscillation Mode. In *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A; Carter, C. W., Sweet, R. M. Eds.; Academic Press: London, 1997, p. 307.
- ⁴⁶ Nonius *KappaCCD Software*; Nonius B. V., Delft, The Netherlands, 1999.
- ⁴⁷ (a) Altomare, M. C.; Burla, M.; Camalli, G.; Cascarano, C.; Giacovazzo, A.; Guagliardi, A. G. G.; Moliterni, G.; Polidori, R.; Spagna, R. Sir97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 74-77. (b) Van der Sluis, P.; Spek, A.L. *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194-201. (c) Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- ⁴⁸ Sheldrick, G. M. *SHELX97. Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- ⁴⁹ *International Tables for X-ray Crystallography*; Wilson, A. J. C. Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C.
- ⁵⁰ Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Chapitre 4

Complexes homobinucléaires du fer et hétérotrinucléaires du fer et ruthénium à pont 1,4-diéthynylnaphthalène en série $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$

Chapter 4

Homobinuclear iron complexes and heterotrinuclear iron and ruthenium complexes incorporating the 1,4-diethynylnaphthalene bridging ligand in the $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$ series

4. Complexes homobinucléaires du fer et hétérotrinucléaires du fer et ruthénium à pont 1,4-diéthynylnaphthalène en série $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$

4. Homobinuclear iron complexes and heterotrinnuclear iron and ruthenium complexes incorporating the 1,4-diethynylnaphthalene bridging ligand in the $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}$ series

4.1 Introduction Générale.

De part leur place particulière au sein de la classification périodique, les métaux de transition présentent un énorme intérêt potentiel pour le développement de l'électronique moléculaire. En effet, ces éléments possèdent des états d'oxydation multiples qui autorisent de nombreux processus de transfert d'électrons et de charges. Par une ingénierie moléculaire judicieuse, il est possible d'assembler des dispositifs moléculaires comportant des métaux de transition pour réaliser des capteurs moléculaires qui possèdent des propriétés optiques, magnétiques et électriques définies avec précision. Ces composés sont capables d'interagir avec la lumière, un champ électrique ou magnétique et peuvent être interfacés avec le monde macroscopique par le truchement d'électrodes.¹

Cette introduction consiste en analyse bibliographique des découvertes principales dans le domaine des modèles de fils moléculaires à base de complexes organométalliques binucléaires dont les métaux sont liés par des ponts riches en carbone. Dans la section 4.1.1, nous expliquerons les principes de base qui facilitent la compréhension des interactions intermétalliques. Dans un premier temps, nous aborderons les spectroscopies et autres méthodes de caractérisation qui dévoilent le type et degré de communication présents dans ces composés. Nous examinerons les deux types de communication (électronique et magnétique) qui peuvent avoir lieu au sein des fils moléculaires binucléaires. Ensuite, dans la section 4.1.2, nous décrirons les processus de transferts de charge intervalents dans des modèles de fils moléculaires

binucléaires dans lesquels les liaisons métaux-pont sont des liaisons de coordination. En fin nous comparerons le degré de communication dans des modèles de fils moléculaires homo- et hétérobinucléaires dans lesquels les métaux sont σ -liés au pont organique. Cette discussion d'exemples tirés de la littérature est découpée en deux sections. Dans la section 4.1.2, nous explorerons l'effet de la nature du ligand pontant. Ensuite, la section 4.1.3 sera dédiée à la reconnaissance de l'influence des métaux.

4.1.1 Principes fondamentaux

Couplage électronique, spectroscopie proche infrarouge (PIR), et classification de Robin et Day.

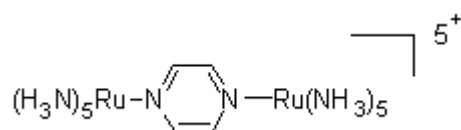


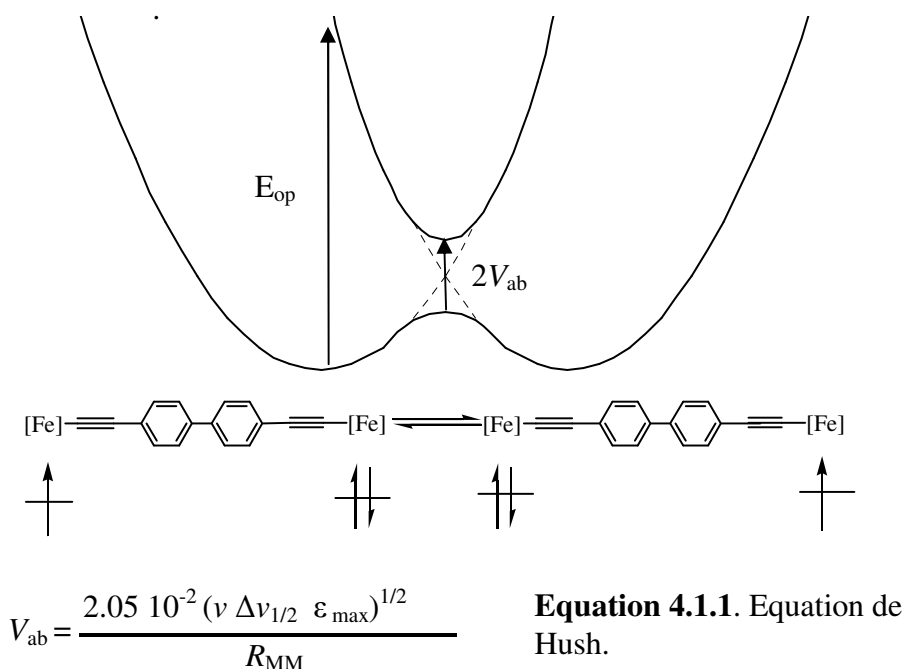
Figure 4.1.1. Le complexe à valence mixte de Creutz et Taube.²

Depuis la découverte de Creutz et Taube du processus de transfert de charge intervalent (IVCT) au sein d'un sel homobimétallique de ruthénium (Figure 4.1.1) en 1969,² les composés capables d'échanger des électrons entre métaux ont suscité un très grand intérêt. Robin et Day ont proposé un système de classification de ces composés à valence mixte (MV).³ Avant de présenter les classes de Robin et Day, nous tenons à distinguer le transfert de charge intervalent *photophysique* induit par la spectroscopie proche infrarouge (PIR) du transfert de charge intervalent *thermique*. Ce dernier a lieu entre les deux porteurs de charge sans aucune excitation photophysique et en l'absence d'une barrière thermique insurmontable. En revanche, le transfert de charge photophysique a lieu quand un composé à MV absorbe un photon dans le PIR. Néanmoins, les propriétés de la bande d'absorption résultante renseignent sur les *deux* régimes de communication électronique (thermique et photophysique).

Un composé de la classe I de Robin et Day montre une valence parfaitement localisée, sans aucun échange d'électron entre les deux métaux dans les états thermiquement accessibles (dans l'état électronique fondamental). Autrement dit, le transfert thermique est caractérisé par

une barrière d'énergie insurmontable. En revanche, un électron non apparié dans un produit à MV de la classe III est parfaitement délocalisé à l'échelle de temps du proche infrarouge (PIR, 10^{13}s^{-1}). Dans ce cas, il n'y a aucune barrière thermique à surmonter pour effectuer l'échange thermique intervalent de l'électron. Un composé de la classe II est capable de subir un transfert d'électron thermique plus lent, caractérisé par une barrière énergétique surmontable.

Schéma 4.1.1. Profil énergétique de l'équilibre entre les deux états équivalents d'un composé symétrique de classe II.



Le schéma 4.1.1 illustre la définition du couplage électronique au sein d'un composé MV symétrique de la classe II dans le système de Robin et Day. Un tel composé aura deux minima énergétique représentant les cas limites où l'électron libre se situe au sein des terminaisons. Puisque ces états quantiques ont un recouvrement important et une énergie identique, les orbitales se mélangent. Ceci entraîne la formation de deux états caractérisés par deux énergies non dégénérées. La différence en énergie entre ces deux états est deux fois V_{ab} , le couplage électronique. Notons que la vitesse du IVCT thermique est proportionnelle au V_{ab} .² Le couplage électronique est disponible à partir du spectre PIR (fréquence en cm^{-1} [ν], la largeur à mi-hauteur

[$v_{1/2}$] l'intensité [ε] de l'absorption IVCT) et la distance (R_{MM}) entre les métaux (Equation 4.1.1).⁴ Cette équation ne s'applique qu'au composés de classe II.

Afin que l'électron échange entre les deux métaux, il franchit la barrière illustrée par le col formé par le recouvrement positif partiel entre les deux surfaces énergétiques des métaux. Il y a plusieurs variables qui influent sur la nature de cette barrière. Les exemples cités ci-après dans les parties 4.1.2, 4.1.3, et 4.1.4 vont illustrer les rôles des métaux, ligands et liaisons M-L sur ces barrières. Puisque ce transfert d'électron est caractérisé par une énergie d'activation et une vitesse correspondante, on parle d'un *équilibre* entre les deux états.

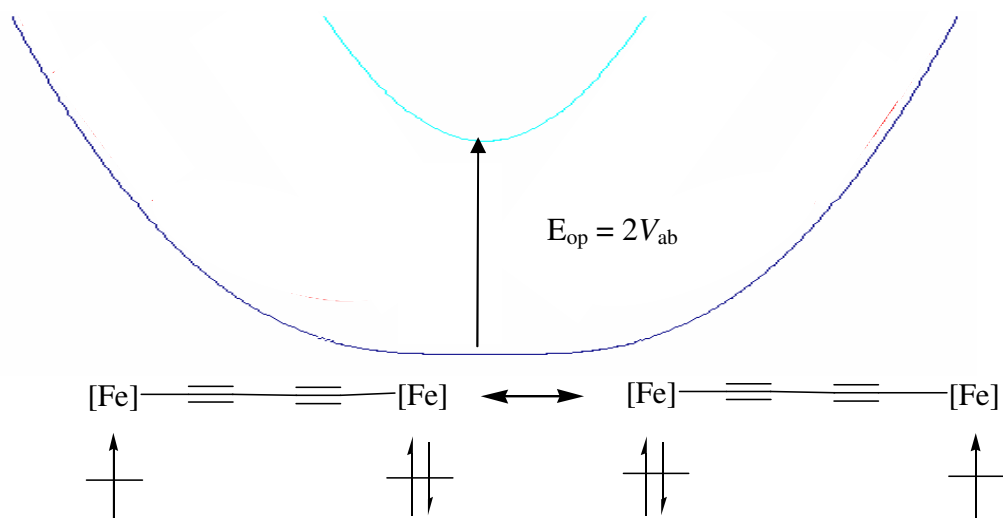
En revanche, si les surfaces énergétiques des métaux ne se recouvrent pas, ils ne se perturbent pas non plus. Ce cas est illustré par les lignes pointillées dans le schéma 4.1.1. Sans recouvrement, il n'y a pas de couplage électronique ni de col thermiquement accessible entre les deux puits énergétiques. Ceci explique la situation dans un composé de classe I.

Cette même figure sert à décrire le phénomène photophysique observé dans la PIR. La flèche noire représente la transition d'intervalence d'un électron (IVCT) appartenant à la première parabole vers la deuxième. L'énergie absorbée, l'énergie de réorganisation (λ) augmente avec la distance entre puits. De plus, plus la géométrie de l'état excité diverge de celle des états fondamentaux, plus λ augmente. Comme le transfert de charge nécessite une réorganisation de la solvation, l'énergie de ce transfert dépend du solvant pour un composé de classe II.

Le schéma 4.1.2 sert à expliquer le couplage électronique ayant lieu au sein d'un composé MV de la classe III (courbes bleues). Il y a plusieurs aspects qui distinguent un tel composé des complexes des classes I et II. Premièrement, l'électron est partagé entre les deux métaux sans aucune barrière thermique. C'est pourquoi on parle de la résonance entre deux mésomères. Dans ce cas-là, la vraie structure du composé se trouve entre celles des deux mésomères. En d'autres termes, l'orbitale moléculaire SOMO pour un complexe MV de classe III possède un fort

caractère organique. En outre, l'électron d'un tel composé s'avère délocalisé par tous les moyens spectroscopiques et à toute échelle temporelle.

Schéma 4.1.2. Profil énergétique d'un composé symétrique de classe III.



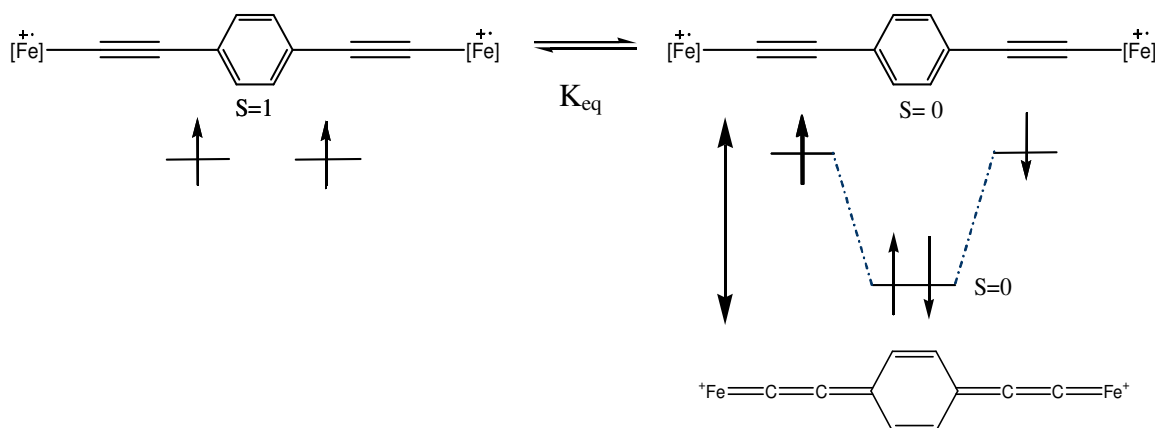
La flèche noire dans le schéma 4.1.2 illustre l'excitation PIR d'un composé MV de classe III. Le spectre provenant d'une telle absorption est facilement distinguable de celui d'un composé de classe II. Premièrement, elle a lieu à une fréquence inférieure à celle d'un complexe de classe II. En effet, l'énergie de l'absorption est deux fois le couplage électronique, V_{ab} . En fin, la largeur à mi hauteur de cette bande est réduite par rapport aux composés de classe II et l'énergie de cette absorption s'avère insensible à la nature du solvant.

Couplage Magnétique.

Parfois, les deux extrémités organométalliques d'un fil moléculaire peuvent être oxydées. Dans ce cas, chaque porteur de spin fournit un électron, ce qui donne naissance à deux états magnétiques. Il s'agit de l'état triplet (schéma 4.1.3, gauche) et de l'état singulet (droite), celui-ci étant parfois stabilisé par de la résonance à travers le ligand pontant. En générale, ces deux états magnétiques sont en équilibre et ne possède pas la même énergie (Schéma 4.1.3). Plus le couplage magnétique J est petit, plus K_{eq} s'approche à $1/3$, car il y a trois états triplets dégénérés et un état singulet. Des valeurs négatives de J indiquent un couplage *antiferromagnétique* avec

l'état singulet en fondamental. Les composés ayant un couplage magnétique (J) positif font preuve d'un couplage *ferromagnétique* avec l'état fondamental triplet.

4.1.3. Schéma 4.1.3. Couplage magnétique décrivant l'équilibre entre les états triplet (gauche) et singulet (droite).



Spectroscopie infrarouge (IR).

La spectroscopie IR consiste en une caractérisation très rapide et facile à effectuer qui permet surtout d'observer, dans les cas qui nous intéressent, la fréquence de vibration des acétylures formant le ligand pontant. Cette spectroscopie donne donc des résultats intéressants pour tous les états d'oxydation des complexes bimétalliques, comme les composés de type 3 (figure 4.1.2), que l'on compare au nouveaux composés dans la section 3.2, par exemple.

Dans le cas d'un composé homobimétallique MV de classe I, par exemple, la présence d'une charge positive localisée sur un métal brise la symétrie de la molécule. L'IR distingue donc entre les deux triples liaisons, et celle qui se trouve liée au centre cationique entraîne une bande d'absorption à plus basse énergie. Si les triple liaisons étaient équivalentes à l'échelle de 10^{-12} secondes⁻¹, un seul signal serait observé (en l'absence du couplage de Fermi) dans le spectre IR.⁵ Ceci est le cas pour un composé de classe III (ou de classe II dans le cas particulier où la vitesse de transfert d'électron serait plus rapide que 10^{-12} s⁻¹). De plus, la comparaison des

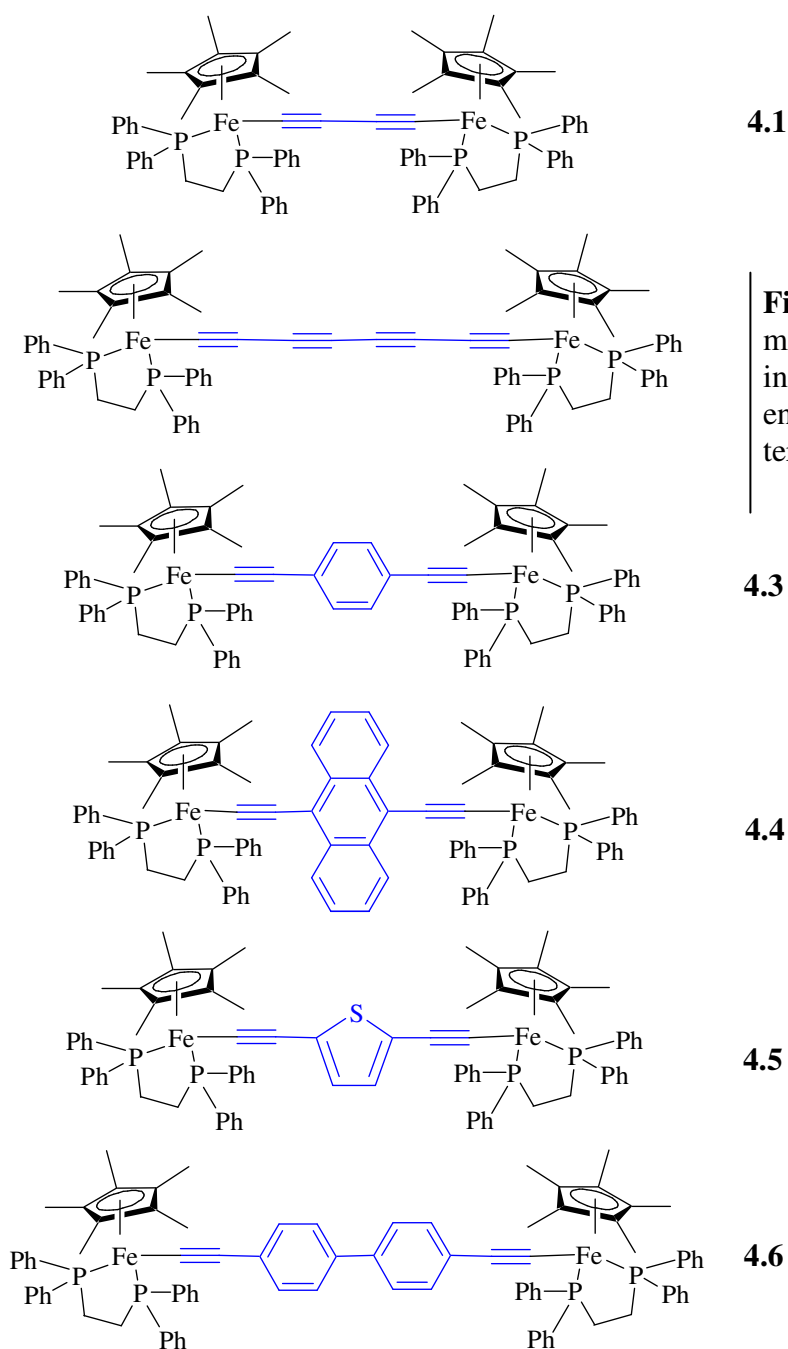


Figure 4.1.2. Modèles de fils moléculaires de type 3 incorporant des ponts variés entre les mêmes groupes terminaux à base organofer.

fréquences de référence entre les composés neutre, monocationique, et dicationique permet leur classement au niveau d'ordre de liaison des acétylures, une donnée qui est inversement proportionnelle au caractère organique des orbitales dépeuplées HOMO (composé neutre), SOMO (composé MV) et LUMO (composé dicationique).

Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).

La spectroscopie RPE des composés paramagnétiques de type 3 (figure 4.1.2) permet d'évaluer plusieurs de leurs caractéristiques. En effet, la forme du spectre d'un complexe MV indique si l'électron se trouve dans un environnement ligand ou métal. Par exemple, pour les composés MV bisfers, l'anisotropie, la séparation entre les tenseurs RPE ($\Delta g = g_1 - g_3$), décroît lorsque la vitesse de transfert électronique intramoléculaire croît (au sein d'une série comparable).^{6,44} Ceci est dû à la relation entre l'anisotropie et la symétrie de l'environnement de l'électron non apparié. Pour les dications, les propriétés magnétiques peuvent être étudiées par la RPE, tel que le type de couplage (ferro- ou antiferromagnétique). De plus la RPE à température variable permet l'obtention du couplage magnétique dans certains cas.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

La valeur de ce couplage magnétique nous est plus accessible grâce à la RMN à température variable. Si les deux états magnétiques (singulet et triplet, voir schéma 4.1.3) sont peuplés statistiquement à toutes températures, un composé obéit à la loi de Curie qui prédit que le déplacement chimique de la RMN varie linéairement avec l'inverse de la température pour les composés paramagnétiques. Si, par contre, le couplage est suffisamment grand, les états magnétiques ne sont pas peuplés statistiquement à basse température. Dans ce cas, le déplacement chimique à températures variables diverge de la linéarité, et le couplage magnétique, J , peut être estimé dans certains cas.

Spectrométrie Mössbauer.

La spectrométrie Mössbauer est particulièrement bien adaptée pour la caractérisation des fils organofers binucléaires dans tous les états d'oxydation. Cette spectroscopie permet de déterminer l'état d'oxydation d'un noyau de fer.⁷ De plus, elle peut donner des renseignements sur les couplages électroniques et magnétiques. Plus précisément, les spectres sont caractérisés par deux paramètres clés : le déplacement isomérique (δ) et la séparation quadripolaire (Q).

Q.). Ce dernier s'approche aux valeurs intégrales suivantes : S. Q. < 1 mm/s pour un noyau de Fe(III); S. Q. ~ 2 mm/s pour un noyau de Fe(II). Les valeurs de D. I. sont moins sensibles à l'environnement du fer, mais sont néanmoins invoquées comme preuves des interactions donneurs/accepteurs au sein des fils organofers et sont corrélées aux longueurs de liaisons Fe-C α .^{17,18}

Le couplage électronique (Schémas 4.1.1 et 4.1.2) des composés à MV influe sur leurs spectres Mössbauer. Pour les composés monocationiques bisfers de classe I de Robin et Day, leurs spectres Mössbauer consistent en deux doublets, l'un ayant une S. Q. < 1 mm/s et l'autre une S. Q. ~ 2 mm/s. En effet, le spectre observé est égal à la somme des spectres obtenus pour le même composé en Fe(II)-Fe(II) et Fe(III)-Fe(III). En revanche, si l'électron non apparié est délocalisé entre les deux atomes de fer équivalents à l'échelle de temps du Mössbauer (10^{-7} secondes), un seul doublet avec une S. Q. ~ 1.5 mm/s est visible. Ceci est le cas pour les composés de classe III et ceux de classe II ayant un transfert d'électron thermique plus rapide que 10^7 s^{-1} .

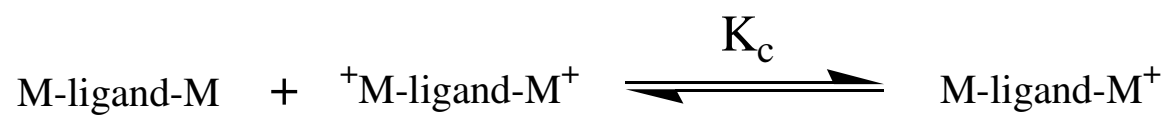
Le couplage magnétique, J, (Schéma 4.1.3) des composés dicationiques peut être constaté par la spectrométrie Mössbauer à température variable. La valeur D. I. dépend de l'ordre de la liaison Fe-C α .⁸ Ce dernier varie en fonction de la population de l'état singulet, un état qui incorpore la contribution du mésomère cumulénique illustré sur le schéma 4.1.3.

Voltamétrie cyclique.

La voltamétrie cyclique des fils moléculaires incorporant deux terminaisons électroactives montre souvent deux vagues réversibles distinctes, dont la séparation dépend de la communication entre les atomes métalliques ainsi que d'autres variables.⁹ Par exemple, la séparation des vagues électrochimiques dépend aussi de l'interaction électrostatique à travers l'espace, de la solvation, des interactions stériques, et de la distorsion structurale subit pendant le processus redox. Cette séparation permet l'obtention de la constante de comproportionation

(K_c) qui est quantifiée par les équations 4.1.2 et 4.1.3. Les valeurs clés de la voltamétrie cyclique des composés homobinucléaires sont souvent comparées afin de classer le degré de communication à travers des ponts différents entre terminaisons actives électrochimiquement. Dans le cas des fils hétérobinucléaires, la séparation dépend évidemment des potentiels rédox des métaux en l'absence de toute perturbation mutuelle. C'est pourquoi K_c ne se prête pas à une interprétation aussi simpliste pour ces complexes.

Equation 4.1.2. Définition chimique de K_c .



Equation 4.1.3. Définition mathématique de K_c .

$$\Delta E^0 = |E_1^0 - E_2^0| = \frac{RT}{nF} \ln K_c$$

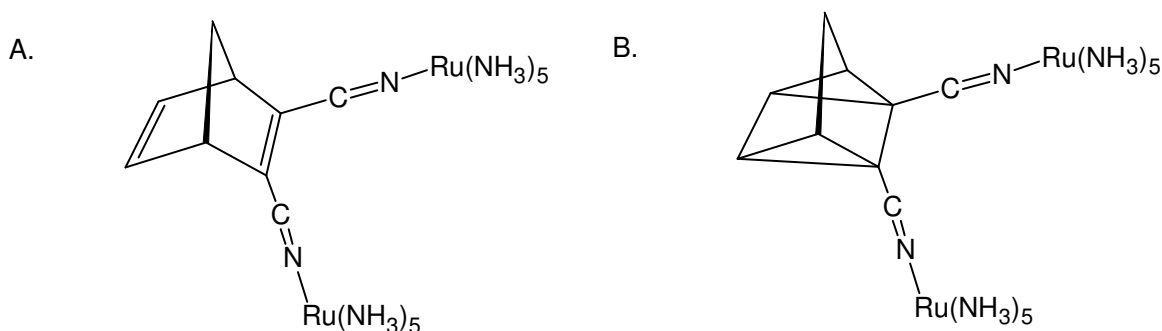
4.1.2. Transfert de charge intervalent au sein des complexes binucléaires dans lesquels les liaisons M- L_{pontant} sont datives.

Depuis la découverte des propriétés électroniques du sel de Creutz et Taube (Figure 4.1.1), les complexes à valence mixte (MV) ont suscité un très grand intérêt. La littérature chimique inclut plusieurs complexes de type $M \leftarrow :L \rightarrow M$ dans lesquels les métaux sont liés au ligand pontant avec des liaisons de coordination. Ces composés sont souvent de classe II et sont bien caractérisés au niveau de la bande d'intervallence (IVCT). Par raison de brièveté, notre discussion de ces résultats sera limitée aux concepts clés. Pour plus de détails sur ce type de modèle de fil moléculaire, le lecteur est incité à consulter les revues.¹⁰

Dans cette famille de composés se trouvent quelques modèles d'interrupteurs moléculaires. Par exemple, le complexe formé entre le bis(pentaamineruthénium(II)) et le dicyanure de norbornadiène, ainsi que le produit correspondant à valence mixte (MV), ont été préparés et étudiés par l'équipe de Bignozzi *et al.*¹¹ Illustrés par la Figure 4.1.3(a), les deux

atomes de ruthénium sont liés au pont organique π conjugué avec des liaisons datives. A MV, ce composé subit une transition de charge intervalence entre 1000-1600 nm avec un couplage électronique de l'ordre de 190 cm^{-1} . Par contre, l'irradiation de ce complexe dans le méthanol donne naissance à une forme bicyclique isolante (Figure 4.1.3(b) dans laquelle la conjugaison entre porteurs de charge est brisée. Ce système binaire profite d'une modulation du transfert de charge dû à son ligand photoisomérisable pontant. Depuis, cette équipe a préparé d'autres interrupteurs moléculaires photoisomérisable.

Figure 4.1.3. Interrupteur moléculaire mis au point par Bignozzi *et al.*¹¹



Une série de composés incorporant deux terminaisons diférocènes liées à un pont polyène est décrite par Spangler et coll.¹² De formule générale, $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Fc}$ avec $n = 1-6$, les

Tableaux 4.1.1. Constantes de dismutation inverse et de couplage électronique pour une série de complexes à base de ferrocène décrit par Sangler et coll.¹²

n pour, $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Fc}$	K_c^a	trans^c	V_{ab}^b, cm^{-1}
1	300 ± 100	495 ± 25	cis^d
2	155 ± 10	430 ± 15	460
3	60 ± 10	390 ± 15	405
4	40 ± 8	290 ± 20	293
5	25 ± 5	230 ± 25	234
6	7 ± 3	195 ± 25 177 ± 25^e	200 180 ^e

^a Constant de dismutation inverse, obtenu par titrage spectrophotométrique. ^b Couplage électronique déterminé à partir des spectres PIR et l'équation de Hush adaptée pour un composé de classe II : $V_{ab} = 2.05 \times 10^{-2} (\epsilon_{\text{max}} \nu_{\text{max}} \Delta \nu_{1/2})^{1/2} / R_{\text{Fe-Fe}}$. ^c $R_{\text{Fe-Fe}}$ calculé pour l'isomère *trans*. ^d $R_{\text{Fe-Fe}}$ calculé pour l'isomère *cis*. ^e Assuming $K_c=20$.

transitions de charge intervalence de ces complexes ainsi que leurs constants de dismutation inverse (K_c , Equations 4.1.2-3) ont été déterminés. Notamment, la décroissance du couplage électronique avec l'augmentation de la longueur du pont suit une loi exponentielle (voir Equation 4.1.4). De plus, K_c diminue rapidement avec la distance Fe-Fe. Les valeurs clés pour cette famille de complexes sont rassemblées dans le Tableau 4.1.1.

Equation 4.1.4. Loi de décroissance du couplage électronique avec la distance métal-métal.

$$V_{ab} = V_{ab}^0 \exp(-\gamma R_{MM})$$

En 1997, Launay et ses collaborateurs ont préparé une série similaire : $(Me)_nFc-C(=C-Ph-C(=C)_m-C-Fc(Me)_n$ ($n = 5$ ou 9 ; $m = 1, 3$, ou 5).¹³ Un tel composé est illustré sur la Figure 4.1.4. Dans ces biferrocènes méthylés la distance Fe-Fe peut atteindre 40 Å et le chemin effectif de conjugaison 50 Å. La méthylation des entités ferrocényles procure à ces longs fils une meilleure stabilité à l'état oxydé ainsi qu'une meilleure solubilité.

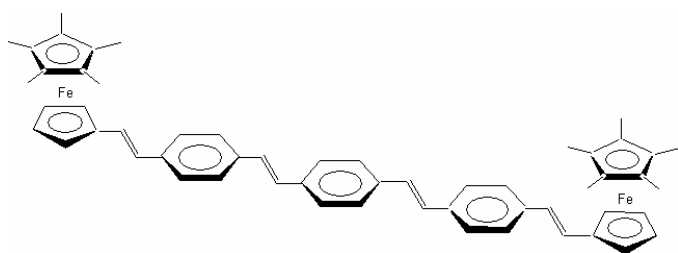


Figure 4.1.4 Un modèle de fil moléculaire à terminaisons ferrocényles méthylés préparé par Launay et coll.¹³

Une comparaison des degrés de couplages des complexes cyclométalés illustrés sur la figure 4.1.5 a permis à Launay, Sauvage *et coll.* de constater qu'une meilleure communication électronique est obtenue entre deux atomes de ruthénium liés par un pont biphényle que par un pont 4,4'-bipyridyle de même géométrie.¹⁴ En effet, le couplage électronique V_{ab} est augmenté de presque trois ordres de grandeur et la constante de dismutation inverse K_c augmente de 46 ordres de grandeur en changeant les deux atomes d'azote par deux atomes de carbone. Des calculs théoriques sur ces systèmes montrent que cette substitution de l'azote par le carbone a pour effet d'augmenter l'énergie des orbitales ligands occupées ce qui permet un meilleur mélange ligand-métal. Plus précisément, d'après des calculs MO, la différence principale entre

les composés de type bis(terpyridyle) (Figure 4.1.5 (A)) et de type cyclométallé (B) est la suivante : dans ces derniers, la fonction d'onde centrée sur le métal couvre jusqu'à l'atome de carbone *para* au liaison C-Ru. Ceci augmente le degré de couplage métal-métal à travers le pont conjugué.

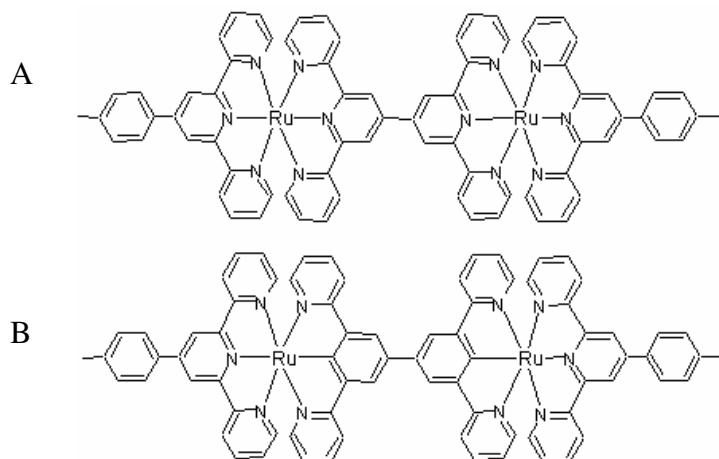


Figure 4.1.5. Complexes binucléaires du ruthénium dans lesquels les ligands pontants sont liés au métal par une liaison dative (A) et sigma (B).¹⁴

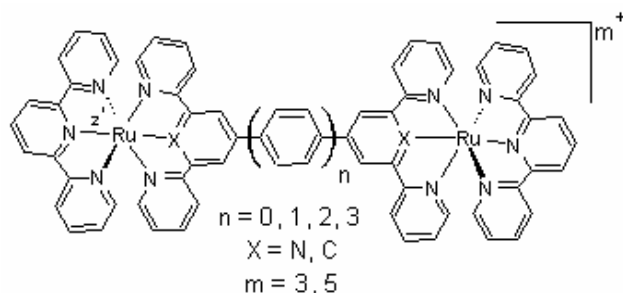


Figure 4.1.6. Famille de complexes binucléaires du ruthénium possédant des ligands pontants (X = C, N) de longueur variable.¹⁵

Une étude similaire a été effectuée sur une famille de composés présentés sur la Figure 4.1.6.¹⁵ Le couplage électronique est augmenté pour les composés cyclométallés (X = C) relativement courts par rapports aux pyridyles (X = N). Par contre, la décroissance avec la distance est aussi plus importante. En générale, le couplage décroît de manière exponentielle avec la distance métal-métal (R_{MM}) et le paramètre γ , qui représente la pente de décroissance suivant l'équation 4.1.4. Le couplage initial est défini pour le composé dans lequel n, le nombre d'unités de répétition, est égal à zéro. Le candidat idéal pour un fil moléculaire aura un grand V_{ab}^0 ainsi qu'un petit γ . Notons que une grande variété de composés de type $M \leftarrow :L \rightarrow M$ sont caractérisés par des V_{ab}^0 de même ordre de grandeur ainsi qu'un γ entre 0.7 et 0.10 \AA^{-1} .

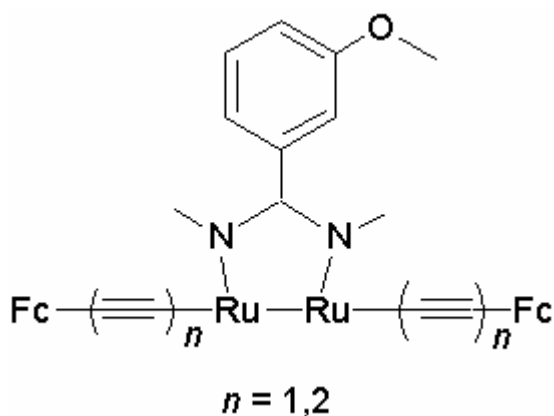
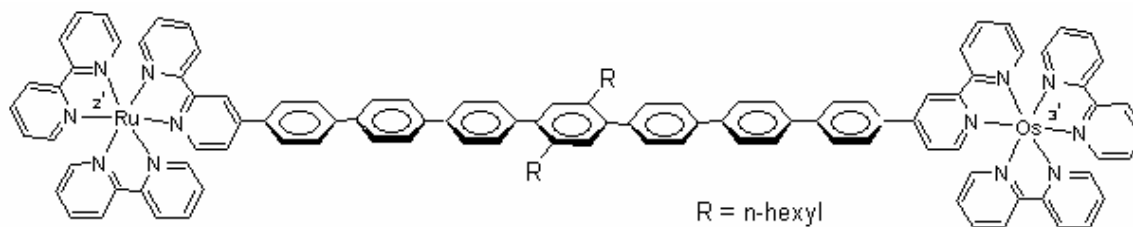


Figure 4.1.7. Composés à valence mixte possédant une faible pente de décroissance γ du couplage électronique.¹⁶

Plus récemment, Crutchley et coll. ont étudié les deux composés illustrés sur la Figure 4.1.7. Ces complexes présentent une pente de décroissance γ (Equation 4.1.4) un peu moins importante que celle observée pour la série de type vinyl : $\text{Fc}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{-Fc}$.¹⁶ En allant de $n = 1$ ($V_{\text{ab}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$) vers $n = 2$ ($V_{\text{ab}} = 2400 \text{ cm}^{-1}$), ils ont observé une décroissance du couplage électronique de 20%.

4.1.5. Figure 4.1.8. Un modèle de fil moléculaire très long subissant un transfert d'électron intervalence photoinduit entre les deux métaux séparés par 42 Å.^{10d}



Quelques exemples de fils moléculaires très longs de type $\text{M} \leftarrow \text{:L} \rightarrow \text{M}$ ont été décrits dans la littérature. La Figure 4.1.8 montre un complexe hétérobinucléaire étudié par Balzani et coll. qui subit un transfert d'électron photo induit entre l'atome de Ru et d'Os à travers une distance de 42 Å.^{10d} Un deuxième exemple vient de l'équipe de Crutchley. Ce composé illustré sur la Figure 4.1.9 représente le premier exemple de type $\text{M} \leftarrow \text{:L} \rightarrow \text{M}$ ayant un couplage électronique de l'ordre de 2500 cm^{-1} .¹⁷ Un couplage aussi grand est rarement observé pour des distances M-M aussi longues, même pour des complexes de type 3 (voir Section 4.1.3). Ce résultat étonnant suggère que ce ligand favorise le couplage métal-métal *via* à la fois un transfert

de trou dans la HOMO et d'électron dans la LUMO. Ceci se ferait grâce à son système donneur-accepteur-donneur.

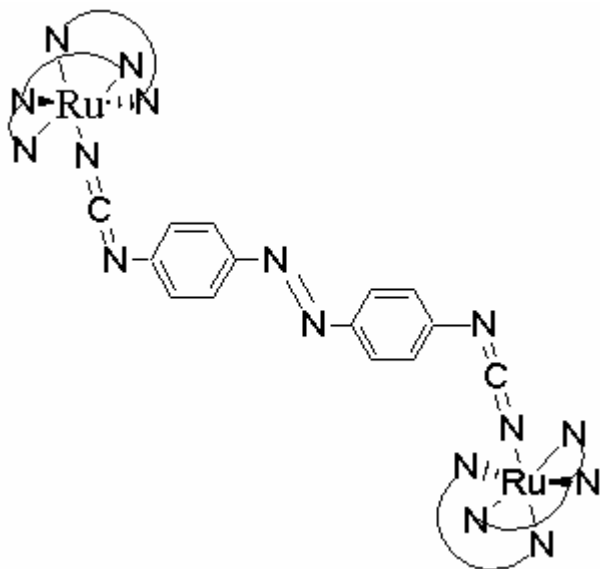


Figure 4.1.9. Exemple de long fil moléculaire préparé par Crutchley et coll. présentant un couplage électronique de 2500 cm^{-1} .¹⁷

Non seulement la longueur, mais aussi la nature de l'espaceur a fait l'objet d'une étude menée par l'équipe de Launay.¹⁸ Il s'agit d'une comparaison entre des fils moléculaires cyclométallés dont la nature du ligand pontant est variée. La Figure 4.1.10 donne la structure

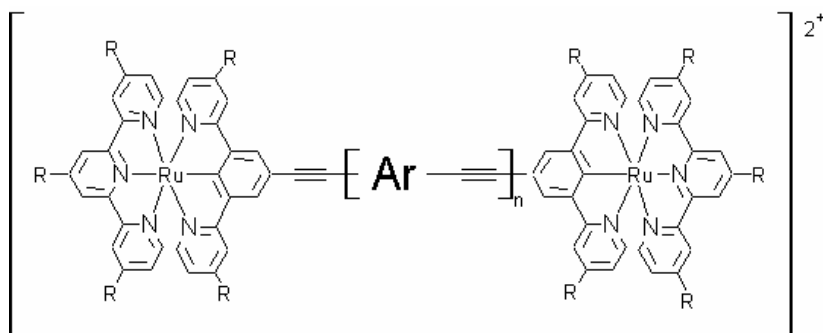
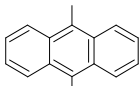


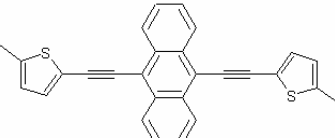


Figure 4.1.10. Composés binucléaires cyclométallés de type haltère à ligands pontants variés.¹⁸

générale de ces complexes et le Tableau 4.1.2 rassemble les données clés. Le composé dans lequel le pont est le 9,10-anthracényldiyle est caractérisé par un couplage électronique supérieure à celui de son analogue sans arène, malgré l'augmentation de longueur avec insertion de l'espaceur. L'introduction de ce noyau orthocondensé augmente l'énergie de la HOMO. Ceci permet un meilleur recouvrement entre les orbitales des métaux avec celles du ligand pontant. Un tel recouvrement facilite le transfert de charge métal-métal.

Tableau 4.1.2. Constantes de dismutation inverse et de couplage électronique pour la série de fils moléculaires cyclométallés.

n	Ar	R	K_c^a	$V_{ab}^{ab} (exp)$ cm^{-1}	R_{Ru-Ru}
1		H <i>t</i> Bu	9 14	444 218	20.7 20.7
1		H <i>t</i> Bu	9 26	274 210	20.1 20.1
1		H	14	266	20.6
1	aucun	H	22	363	16.4
1		H	5	Aucune IVCT observée	---
0	---	H	45	565	13.7

^a Déterminée par voltamétrie différentielle pulsée.

4.1.3 Rôle du ligand pontant des complexes de type 3 sur les transferts de charge et de spin.

Plusieurs modèles de fils moléculaires du type $([Fe]-C\equiv C)_2(Ar)_n$ $\{[Fe] = [(\eta^2-dppe)(\eta^5-Cp^*)Fe; n=0,1,2\}$ ont été fabriqués. Les produits adhérant à cette structure sont ici classifiés du ‘type 3’ (Figure 4.1.2), à ne pas confondre avec la classe III de Robin et Day. Riches en électrons et thermiquement stables, ces modèles ont permis aux chercheurs d’établir et comparer les degrés de communication électronique et magnétique entre porteurs de charge et de spin à travers divers ligands, tout en gardant la même terminaison organométallique.

L’histoire de ces organofers binucléaires du type 3 a commencé avec le complexe **4.1** dont le pont organique est constitué de quatre atomes de carbone hybridés sp $(-C\equiv C-C\equiv C-)$.¹⁹ Ce composé historique à MV s’est avéré être le premier pour lequel l’électron de l’orbitale SOMO est délocalisé entre les deux atomes de fer²⁰. La PIR a permis l’obtention de la valeur la plus grande dans la série des composés de type 3 pour le couplage électronique (3791 cm^{-1}). La voltammétrie cyclique montre que ce produit subit deux processus redox réversible, avec une constante de comproportionation de 1.6×10^{12} .

Dans le cas du complexe à 34 électrons ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$), un faible couplage antiferromagnétique de -18.2 cm^{-1} a été observé.²¹ En d'autres termes, la différence en énergie entre les états singulet et triplet (l'état excité) reste suffisamment petite pour que les deux états soient peuplés même à la température de l'azote liquide ($T = -196 \text{ }^{\circ}\text{C}$). C'est pourquoi le produit est paramagnétique, malgré son état fondamentale singulet.

Quelques années plus tard, le complexe **4.2** incorporant huit atomes de carbone hybridés sp a été préparé.²² Par rapport au composé **4.1**, ce complexe subit une diminution de la longueur de liaison Fe-C, ce qui suggère que la contribution cumulénique est devenue plus importante lorsque la longueur du pont a augmenté. Les spectroscopies de RMN et ^{57}Fe Mössbauer ainsi que les calculs théoriques confirment ce résultat. De plus ils indiquent que la contribution cumulénique est très importante dans les environs de chaque atome de fer mais qu'elle disparaît vers le centre du pont alcynique. Un couplage électronique pour ce composé de l'ordre de 2520 cm^{-1} a été déterminé à partir du spectre proche infrarouge (PIR). Cette valeur est 44% moins importante que celle trouvée pour **4.1**, dans lequel le ligand pontant est deux fois plus court.

Des études sur le complexe **4.3** incorporant un noyau 1,4 phénylène au centre du pont C4 a permis à l'équipe de constater que la délocalisation d'un électron non apparié est possible même à travers un pont aromatique qui mesure presque 12 \AA .^{23,29} Le spectre PIR de ce complexe classé entre classe II et III permet de déterminer un couplage électronique de l'ordre de 1700 cm^{-1} . La spectroscopie RPE du système à MV montre une anisotropie (Δg) diminuée par rapport à l'analogue mononucléaire. Ceci a été attribué à la délocalisation électronique rapide à l'échelle de temps de la RPE (10^{-9} s), car les substituents donneurs entraînent une diminution de Δg . De plus, l'absorption IR est intermédiaire entre celles des complexes ($\text{Fe}(\text{III})\text{-Fe}(\text{III})$) ($34 e^-$) et $\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II})$ ($36 e^-$), mais l'apparence de deux bandes indique que la vitesse de transfert d'électron entre les terminaisons n'est pas rapide à l'échelle de temps de l'IR (10^{-13} s).

Le composé dioxydé **4.3** Fe(III)-Fe(III) montre des propriétés magnétiques intéressantes. En effet, un couplage antiferromagnétique de -400 cm^{-1} a été observé pour ce complexe à 34 électrons²⁴. Enfin, le complexe **4.3** se comporte en tant que interrupteur électronique réversible grâce à son activité en optique non linéaire (ONL).²⁵ En d'autres termes, ce composé À MV donne naissance à un tenseur de β deux fois plus intense que ceux obtenus pour des complexes **4.3** neutres et dicationiques. Il suffirait d'oxyder ou bien de réduire ce complexe à MV pour atténuer sa réponse ONL.

Récemment, les synthèses, caractérisations, et études théoriques du composé anthracénique **4.4** ont été publiées.²⁶ La voltammétrie cyclique montre deux vagues bien séparées, conduisant à une grande valeur de K_c (équation 4.1.1), comprise entre celles de **4.1** et **4.3**, suggérant une forte communication entre les atomes de fers et, surtout une relative stabilité du MV par rapport aux autres états d'oxydation. Par contre, l'IR de **4.4** en MV présente deux bandes inégales en taille qui apparaissent entre celles obtenues pour le composé neutre et le dérivé bicationique. Pour comparaison, le spectre IR du composé **4.1** en MV ne présente qu'une bande entre 1900 et 2100 cm^{-1} . Ces faits expérimentaux suggèrent la possibilité que les liaisons triples carbone carbone ne soient pas complètement équivalentes à l'échelle de temps de l'IR (10^{-12} s). En revanche, le couplage électronique déterminé par spectroscopie PIR de **4.4** à MV est très grand et le comportement de ce composé est en accord avec celui d'un complexe de Class III. C'est pourquoi l'apparition de deux bandes dans l'IR de **4.4** en MV est attribuée au couplage de Fermi. Par contre, le degré de couplage électronique est plus petit pour **4.4** (2180 cm^{-1}) que pour **4.2** (2515 cm^{-1}), malgré une distance plus courte entre les centres métalliques pour le dérivé anthracénique. Ceci montre clairement l'importance de l'aromaticité. En conclusion, le degré de couplage électronique suit l'ordre : **4.1** > **4.2** > **4.4** > **4.3**.

Les calculs théoriques utilisant la fonctionnelle de la densité (DFT) effectués sur un composé modèle prédit que la HOMO, dépeuplée pendant l'oxydation, est de caractère

anthracénique dominant. La double oxydation amène donc à une structure quinoïdale diamagnétique. La spectroscopie RMN ainsi que les mesures de susceptibilité magnétique par la méthode SQUID indiquent que ce complexe formellement à 34 électrons est, en effet, diamagnétique. La spectrométrie Mössbauer elle aussi, indique que les atomes de fer doublement liés aux carbones α sont dans l'état d'oxydation II. De plus, la théorie et l'expérience sont en accord sur le très grand degré de couplage ($< -1200 \text{ cm}^{-1}$) antiferromagnétique entre l'état singulet (diamagnétique) et l'état triplet excité du complexe à 34 électrons. Ce couplage est estimé à deux ordres de grandeur plus important que celui du composé **4.2** incorporant huit atomes de carbone dans le pont.

En remplaçant le noyau phénylène ou anthracénique par le 2,5-thiédiyle ($\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$), l'équipe a pu étudier le composé **4.5** afin d'établir des tendances empiriques entre les propriétés et l'aromaticité du ligand pontant.²⁷ Ils ont mesuré une grande constante de dismutation inverse (K_c), ce qui indique une stabilité relative de l'espèce à MV par rapport à un mélange 1:1 des complexes à 34 et 36 électrons, comme quantifié par l'équation 4.1.1. De plus, le spectre PIR a permis la détermination d'une valeur de couplage électronique élevée (2515 cm^{-1}). Le degré de couplage électronique suit donc l'ordre : **4.1** > **4.2** ~ **4.5** > **4.4** > **4.3**.

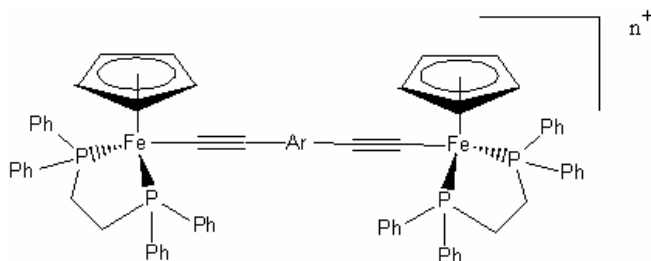
Soit les sites métalliques du MV de **4.5** ne sont pas équivalents à l'échelle de temps de l'IR (10^{-12} s), soit il y a un couplage de Fermi. Par contre, ses spectres Mössbauer à température variable ne montrent qu'un seul doublet entre 4 et 300 K. Ce dernier est dû à la délocalisation de l'électron de l'orbitale SOMO entre les deux atomes de fer qui s'avèrent équivalents à cette échelle de temps (10^{-7} s).

Dans le cas du Fe(III)-Fe(III), ce produit **4.5** présente un fort couplage antiferromagnétique.²⁸ L'écart énergétique entre les états singulet et triplet (J) a été déterminé via deux méthodes, le SQUID et la spectroscopie Mössbauer. Cette dernière technique est considérée comme plus fiable en présence des impuretés magnétiques et a donné une valeur plus grande de -

300 cm^{-1} , comparée à celles obtenues par la mesure SQUID (entre -147 et -178 cm^{-1}). Cette valeur est entre 10 et 20 fois plus élevée que celle obtenue pour **4.1** incorporant le pont C_4 , mais 4 à 10 fois plus petite que celle obtenue pour **4.4**.

Récemment le complexe **4.6**, un composé de type 3 dans lequel l'entité aromatique est le biphenyle, a été étudié.²⁹ Pour ce composé, en plus de l'aromaticité, l'espaceur π -conjugué a été allongé de manière significative. La stabilité thermodynamique de l'espèce À MV est faible ($K_c=10$) (voir l'équation 4.1.1). Cette espèce à 35 électrons s'avère être un composé de classe II avec un faible couplage électronique déterminé par spectroscopie PIR. Les études magnétiques préliminaires sur le dérivé dioxydé Fe(III)-Fe(III), pas encore publiées, ont permis de constater un couplage ferromagnétique de l'ordre de 0 cm^{-1} .²⁴ Ce composé est le premier de la série caractérisé n'ayant pas de couplage antiferromagnétique significatif (cf. le couplage ferromagnétique de -400 cm^{-1} obtenu pour **4.3**, celui ayant un seul noyau phénylène dans le pont).

Figure 4.1.11. Modèles de fils moléculaires de type 4 incorporant des ponts variés entre les mêmes groupes terminaux à base organofer.



En plus des composés de type 3, Lo Sterzo et coll. ont récemment étudié la série de type 4 illustrée sur la Figure 4.1.11.³⁰ Ces acétylures organofer ayant une structure en forme de tabouret de piano se distinguent des composés de type 3, car le Cp^* est remplacé par le Cp. Leurs résultats électrochimiques et PIR ainsi que des calculs théoriques, suggèrent une diminution du degré de communication entre les métaux selon l'ordre : thiéndiyle > phénylène > 1,4-biphénylène. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour les composés de type 3.

En conclusion, les nombreuses données théoriques et expérimentales disponibles pour la série de composés **4.1-4.6** mettent en évidence l'importance de la nature de l'espaceur dans les fils moléculaires de type 3. En changeant la nature de l'espaceur, on varie les propriétés électroniques et magnétiques des complexes. En plus de leurs longueurs, il s'agit de leurs *aromaticités* variables, qui influent sur le coût énergétique subi par l'espaceur qui donne de la densité électronique aux atomes de fers oxydés. Cette résonance modifie le nombre d'électrons π intranoyau qui alors ne vaut plus que $(2n + 2)$. C'est ainsi que la stabilisation aromatique est diminuée (voir la théorie de Hückel). Plus l'espaceur possède une stabilisation aromatique, moins un mésomère délocalisé est favorisé. De plus, les études sur ces divers ligands ont également permis de varier les degrés de communication électronique et magnétique en sens inverse. Par exemple, en passant d'un pont C_4 (**4.1**) vers un pont 9,10 bisethynylantracényle (**4.4**) on diminue le degré de communication électronique tout en augmentant la communication magnétique.

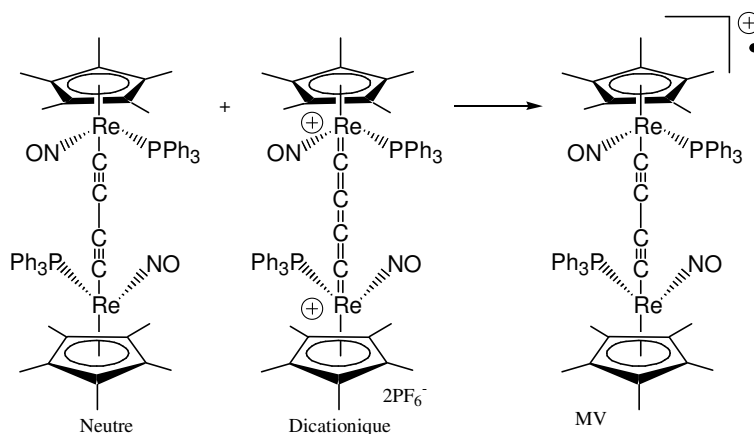
4.1.4 Rôle du métal des complexes binucléaire et hétérobinucléaire de type 5 sur les transferts de charge et de spin.

Dans cette section, nous allons illustrer la relation entre les propriétés électroniques et magnétiques des fils moléculaires organométalliques et la nature des *terminaisons organométalliques*. Afin d'établir la nature du rôle du métal, il est souhaitable de comparer les produits neutres, mono- et bisoxydés incorporant un même ligand pontant. Par contre, les fils moléculaires binucléaires ne sont pas toujours stables ou caractérisés, dans au moins trois états d'oxydation. Pour des raisons de clarté, cette discussion sera donc limitée aux composés de type 5 dont la formule générale est $L_nM-C\equiv C-C\equiv C-M'L'_n$. Cette famille est celle qui contient le plus grand nombre de complexes dont un même ligand pontant relie une variété de métaux. De plus, ces composés sont les mieux caractérisés.

Nous tenons à rappeler ici les techniques de caractérisation (IR, PIR, UV/vis, CV, Mössbauer, et RPE) qui fournissent les renseignements sur les propriétés d'intérêt. La plupart de ces techniques spectroscopiques sont bien adaptées aux complexes hétérobimétalliques de type 5. Par contre, la valeur de K_c tirée de la voltamétrie cyclique (CV), des dérivés *hétérobimétalliques* ne se prête pas à une interprétation aussi simpliste que pour les organofers discutés ci-dessus. Cette simplification consiste à considérer la valeur de K_c comme étant proportionnelle, entre autre, au degré de communication entre des atomes métalliques différents. Ceci est une approximation valide dans certains cas, notamment pour des fils homobinucléaires. En revanche, les potentiels redox de deux métaux ne sont pas identiques, ce qui entraîne une séparation de vagues dans les CV des complexes hétérobimétalliques, qu'il y ait communication entre les métaux ou pas. Une estimation du degré de communication intervalente, nécessite donc une comparaison de la différence entre le potentiel redox du composé de type L_nM -pont-R (R = $SiMe_3$, par exemple) avec le complexe hétérobinucléaire, L_nM -pont- $M'L'_n$ pour chacun des deux métaux.

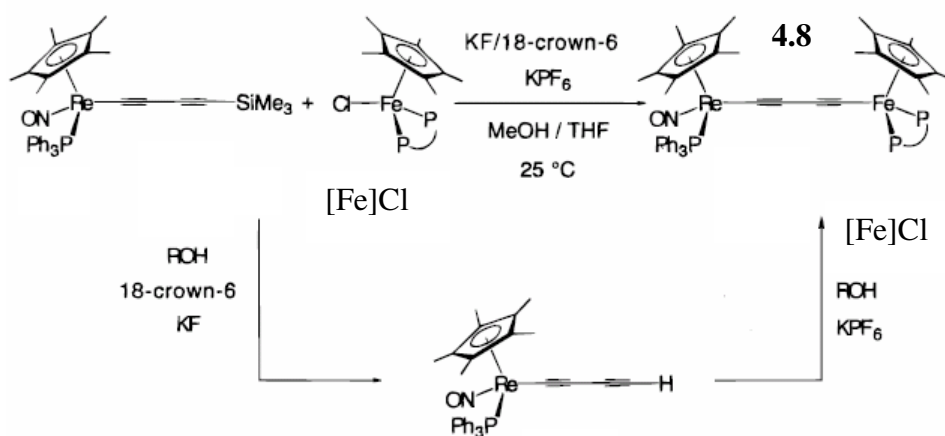
Après la découverte du composé bis-fer **4.1** en 1993, le premier composé de type 5 a été préparé par Gladysz *et coll.* quelques mois plus tard (Schéma 4.1.4). Ce complexe homobinucléaire de rhénium **4.7**³¹ présente deux vagues bien séparées en CV, bien que la valeur

Schéma 4.1.4 Complexes **4.7** dans tous leurs états d'oxydation synthétisés par Gladysz *et al.*³¹⁻³²



de K_c s'avère être plus de trois ordres de magnitude plus faible que celle de son homologue bis-fer, **4.1**. Les autres variables étant identiques en première approximation, ceci suggère un degré de communication réduit par rapport à **4.1**. Le spectre IR ne distingue pas entre les deux acétylures du pont, ce qui montre que le transfert d'électron dans l'espèce à MV est rapide (à l'échelle de temps de l'infrarouge, 10^{-13} s). Par contre, les spectres de PIR pour cet analogue ne sont pas facilement interprétables ni comparables à ceux de **4.1**, en raison de la présence de trois bandes, éventuellement attribuables aux transitions autre que celle du IVCT. Des études magnétiques ont montré que **4.7** est diamagnétique avec un écart singulet-triplet beaucoup plus important que celui de **4.1**. Une étude théorique (DFT) a montré que la théorie est en accord avec l'expérience par rapport à la comparaison entre **4.1** et **4.7**.³² En conclusion, la communication électronique de **4.7** semble réduite par rapport à **4.1** alors que la communication magnétique augmente.

Schéma 4.1.5 Synthèse du complexe **4.8**.³³



Quelques années plus tard, Paul *et coll.* ont préparé le complexe **4.8**, hybride entre le bis-fer **4.1** et le bis-rhénium **4.7** dans ses trois états d'oxydation (schéma 4.1.5).³³ Ensuite, ils ont comparé les propriétés de ce fil moléculaire avec ses analogues bis-fer et bis-rhénium. La

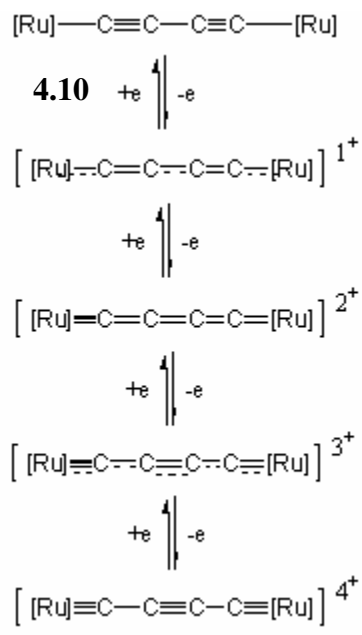
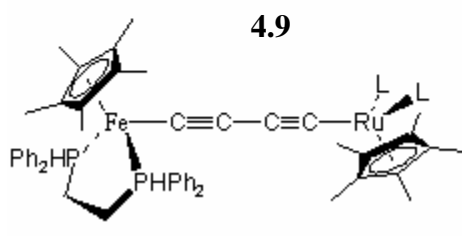
voltamétrie cyclique de ce composé croisé indique une communication entre les deux atomes métalliques.

La spectroscopie PIR du monocation de **4.8** a permis l'observation de la bande MLCT à partir de laquelle est extraite la valeur de V_{ab} de 152 cm^{-1} pour ce composé de classe II. Ce couplage est beaucoup moins important que dans la plupart des systèmes de type 3, 4 ou 5. En RPE, le radical cation possède un fort caractère fer. Par contre, il y a un couplage du signal avec l'atome de rhénium, ce qui indique un degré de communication entre les deux atomes métalliques. Les mesures de RPE et de magnétisme (SQUID) effectuées sur les dications identifient l'état singulet comme niveau fondamental avec un couplage antiferromagnétique de l'ordre de -175 cm^{-1} . Cette valeur est d'un ordre de magnitude plus importante que celle obtenue pour **4.1**, et se trouve logiquement entre celles des composés homobinucléaires **4.1** et **4.7**. Une comparaison entre **4.1**, **4.7**, et **4.8** montre que l'on peut obtenir une augmentation du couplage magnétique avec une diminution correspondante de la communication électronique en allant de Fe-C4-Fe vers Fe-C4-Re puis Re-C4-Re.

Le même genre d'étude a été mené sur les composés **4.9** dans lesquels le groupe [Fe] est lié à un groupe $[(\eta^2\text{-[PR}_3\text{]})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]$ (abrégé [Ru]) avec un pont C4.³⁴ On peut comparer ce composé avec **4.1**, **4.8** et le bis-ruthénium, **4.10**. Le Schéma 4.1.6 montre les structures des divers états d'oxydation de **4.10** qui influent sur la communication intervalente. La théorie (DFT) et l'expérience ont montré un plus fort degré de mélange d'orbitales entre le Fe et le Ru **4.9** qu'entre le Fe et le Re dans **4.8**. De plus, les composés **4.9** se comportent plus comme des bis-ruthéniums ([Ru]-C4-[Ru]) **4.10**³⁵ que comme les bis-fers **4.1**. La voltamétrie cyclique de **4.9** montre un déplacement cathodique important de la vague d'oxydation du fer par rapport à **4.1** (de l'ordre de 0.51 V) ce qui indique une forte communication entre les centres Ru et Fe dans ce composé. En revanche, les spectres IR montrent une simple bande pour l'espèce neutre, deux

vibrations pour le monocation et le dication, la raison étant la diminution de symétrie avec l'oxydation, ce qui suggère une localisation de charge et de spin sur le côté fer à l'échelle de

Schéma 4.1.6. Fils moléculaires incorporant un ou deux terminaisons $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]$, $[(\text{Ru})]$.³⁴⁻³⁵

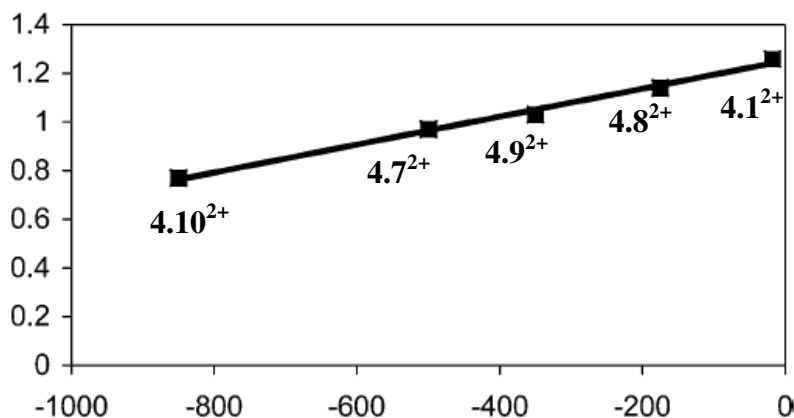


temps de l'IR. Ceci est attendu car le potentiel d'oxydation du greffon [Fe] est plus cathodique que celui du greffon [Ru]. Ceci renvoie à la dépendance de la conduction électronique sur les différents niveaux de Fermi des fragments d'un fil moléculaire. La séparation quadripolaire (S. Q.) mesurée par Mössbauer, pour les monocations s'avère 30% plus important que la valeur moyenne obtenue pour les composés du type $[\text{Fe}](\text{C} \equiv \text{CR})$. Ce fait suggère que la charge positive est plus délocalisée pour **4.9** que pour les composés à base de fer. De plus, la spectrométrie Mössbauer indique que l'environnement électronique du noyau fer s'appauvrit d'avantage suite à l'oxydation du monocation en bication. En accord avec ces résultats, la valeur de g_{iso} moins importante obtenue pour le monocation de **4.9** fournit une preuve que l'orbitale SOMO incorpore moins de caractère fer que dans les composés bis-fers. La spectroscopie PIR permet de déterminer une valeur de 310 cm^{-1} pour le couplage électronique, une valeur deux fois plus grande que celle obtenue pour le $[\text{Fe}]\text{-C}_4\text{-[Re]}$, **4.8**, mais beaucoup plus modeste que les valeurs obtenues pour toute la gamme de bisfers discutés dans cette introduction. Des études magnétiques

via la RMN ont permis de constater que l'état fondamental est singulet avec un couplage antiferromagnétique de -500 cm^{-1} . Cette valeur se situe entre celles de **4.1** (-18 cm^{-1}) et de **4.10** (-850 cm^{-1}). Le couplage électronique et magnétique varient en sens inverse en fonction de l'identité des terminaisons organométalliques.

Parmi les dications, **4.1**, **4.7**, **4.8**, **4.9** et **4.10**, Bruce, Halet, Lapinte et coll. ont établi une relation empirique entre les écarts singulet/triplet (S/T) et les densités de spin sur les atomes métalliques calculés par la DFT (voir la figure 4.1.12)³⁴. En d'autres termes, ceci indique graphiquement le fait suivant: plus la densité de spin des métaux est transmise vers les ligands pontants, plus le singulet est peuplé à une température donnée. Ceci est logique, car l'état singulet d'un dication binucléaire se forme lorsque les deux électrons non appariés se retrouvent couplés au long du pont organique.

Figure 4.1.12. Courbe linéaire résultant de la relation entre l'écart S/T (cm^{-1}) et la densité de spin calculée sur les métaux à l'état triplet.³⁴



Pour finir, nous tenons à souligner trois conclusions générales. Premièrement, la théorie et l'expérience démontrent que les propriétés électroniques et magnétiques des complexes du type $L_nM-C4-ML_n$ changent en fonction de la nature du métal. Deuxièmement, les complexes hétérobimétalliques montrent des propriétés qui se situent entre celles des deux dérivés homobimétalliques correspondants. Troisièmement, les propriétés électroniques et magnétiques varient en sens inverse au sein d'une même série de complexes.

In this subchapter, we describe a family of bisorganoiron compounds containing the naphthyl fragment. Beginning with section 4.2.1, we report on the syntheses of the iron(II) derivatives, starting with the bisvinylidene precursors. These cationic iron (II) species yield, upon deprotonation, the corresponding iron(II) acetylene in which two $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}]$ (abbreviated, [Fe]) redox-active termini are σ -bonded to a 1, 4-diethynylnaphthyl fragment. Thereafter, in Section 4.2.2, we outline the preparation of trinuclear compounds incorporating two [Fe] termini connected to a $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-1,4-naphthyl})]^+$ sandwich complex via *para*-substituted ethynyl linkers. Thirdly, in section 4.2.3, the mixed valence (MV) Fe(II)-Fe(III) and bis-oxidized Fe(III)-Fe(III) syntheses are given. Finally, Section 4.2.4 details the spectral and voltammetric data for these models of molecular wires. These data allow the completion of the study of the role of the aromaticity of the organic linker on electronic and magnetic communication between identical iron nuclei (as outlined in the literature review found in Section 4.1.2).

4.2 Results and discussion.

4.2.1 Syntheses of the binuclear Fe(II) complexes.

The organoiron bisvinylidenes, **4.11**[BPh₄]₂ and **4.11**[PF₆]₂ were prepared via analogous procedures in a solution of methanol and tetrahydrofuran as shown in figure 4.2.1. The previously reported starting materials, 1,4-diethynyl naphthalene³⁶ and $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{FeCl}$ ³⁷ were allowed to react at room temperature in the presence of the corresponding salt (Figure 4.2.1). Both methods are comparable in terms of yield, reaction time, and facility of purification. The [BPh₄] and [PF₆] salts were isolated in 85 and 88 % yield, respectively, as brown solids. These are stable for long periods at room temperature under argon, and dry samples display air-stability for short periods.

The daughter acetylene complex, $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C}]_2\text{-(1,4-naphthyl)}$, **4.12**, was obtained upon deprotonation of the vinylidene precursor, **4.11** $[\text{PF}_6]_2$, by an excess (2.4 equiv) of potassium *tert*-butoxide in MeOH/THF mixture at room temperature as shown in Figure 4.2.2. Complex **4.12** was isolated in 80 % yield as an air and moisture sensitive orange powder. Unlike the **3.4**, the mono-iron alkynyl-1-naphthyl derivative, **4.12** could not satisfactorily be prepared *via* the one-pot route in which the two steps shown in Figures 4.2.1 and 4.2.2 are combined. The product obtained via the one-pot protocol contained impurities, such as the mono-iron product in which one terminal acetylene remained uncomplexed.

Figure 4.2.1. Syntheses of the vinylidenes, **4.11** $[\text{BPh}_4]_2$ and **4.11** $[\text{PF}_6]_2$.

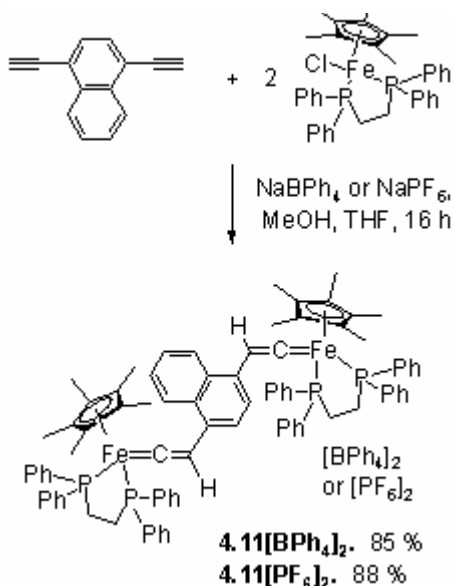
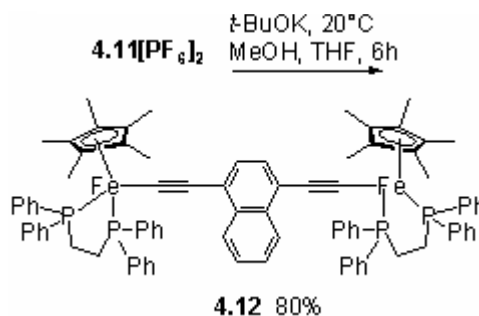


Figure 4.2.2. Synthesis of the organoironacetylene, **4.12**.



4.2.2 Syntheses of the heterotrinnuclear Fe(II)/Fe(II)/Ru(II) complexes.

The heterotrimetallic complex, **4.13** $[\text{PF}_6]_3$ was obtained upon η^6 complexation of the arylvinylidene **4.11** $[\text{PF}_6]_2$ by $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ ⁴⁹ from 0-12°C under inert atmosphere (Figure 4.2.3). The optimal yield of 82 % requires an intermediate drying and dissolution cycle in order to remove the acetonitrile by-product. This cycle consists of the four following steps: (1) the filtration of the reaction solution through a celite plugged canula filter, leaving the unreacted,

insoluble $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ starting material behind; (2) the evaporation of the filtrate at room temperature for 0.5 h to remove the dichloromethane solvent and the acetonitrile side-product; (3) the dissolution of the residue in dichloromethane; and (4) the transfer by canula of this solution into the initial reaction flask. When the coordinating ligand was allowed to remain in the reaction mixture, the yield hovered around 60% for reaction times ranging from 45 minutes to 24 h. Even upon optimization, NMR and high resolution MS revealed that one mole of **4.11** $[\text{PF}_6]_2$ bisvinylidene starting material remained behind for every eight product moles. The bisvinylidene salts, **4.11** $[\text{PF}_6]_2$ and **4.13** $[\text{PF}_6]_3$, are separable neither by partial precipitation nor by crystallization, and column chromatography is unsuitable as well. These facts precluded rigorous spectroscopic and structural characterization of the trimetallic bisvinylidene, **4.13** $[\text{PF}_6]_3$.

Figure 4.2.3. Regioselective synthesis of **4.13** $[\text{PF}_6]_3$

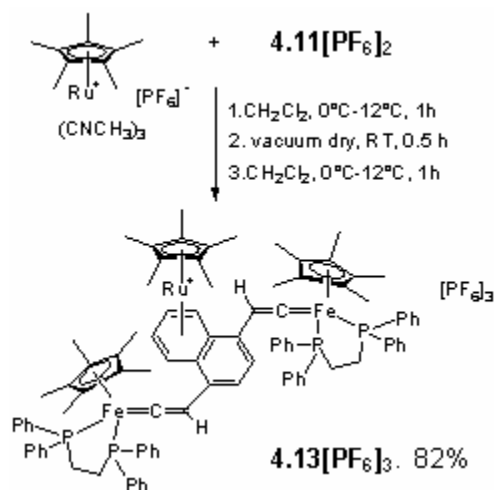
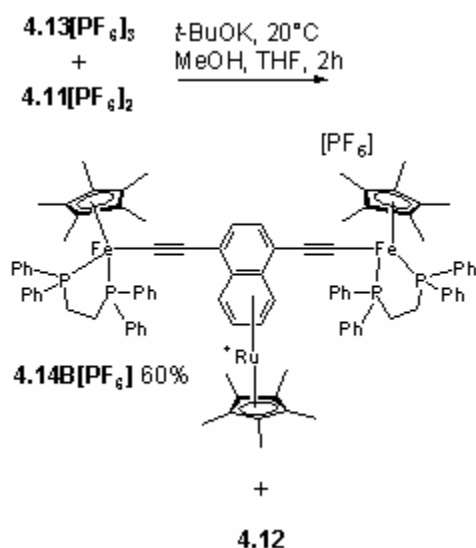


Figure 4.2.4 Synthesis of the trinuclear actetylene, **4.14B** $[\text{PF}_6]$



This reaction is regioselective with complexation occurring only on the unsubstituted ring of the naphthyl moiety, never on either the competing dppe phenyls or the 1,4-substituted naphthyl ring. The explanation for such regioselectivity is given by the larger degree of steric repulsion expected for the dppe phenyl and 1,4-substituted naphthyl rings versus the free naphthyl ring. In related work, sterics were shown to play a decisive role in the regioselectivity

of the (η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile towards 1-substituted naphthalenes in the absence of large electronic donor or acceptor interactions.^{38, 39}

Despite the inseparability of **4.11**[PF₆]₂ and **4.13**[PF₆]₃, analytically pure samples of the daughter trimetallic acetylene, **4.14B**[PF₆], were prepared from their mixture via deprotonation in the presence of potassium *tert*-butoxide in MeOH/THF solution as illustrated in Figure 4.2.4. The brown solution underwent an immediate color change to greenish blue and was allowed to react at room temperature over the course of 2 h. Upon completion, the solvent was evaporated, and the residue was extracted with cold dichloromethane and precipitated from a minimum of pentane. To assure the removal of all of the remaining diiron side product, **4.12**, the partial precipitation with dichloromethane and pentane was then repeated. The regiopure product, **4.14B**[PF₆], was isolated as a dark brown powder in 60 % yield, based on **4.13**[PF₆]₃. Dry samples of this trimetallic acetylene display good thermal stability in air for a period of months.

In contrast with the related {[Fe]-C≡C-(η^6 -1-naphthyl)(η^5 -Cp*)Ru}[PF₆] monoiron derivative described in the preceding chapter, the deprotonation yielding **4.14B**[PF₆], does not provoke an inter-ring haptotropic rearrangement. In other words, the formation of the **A** isomer is not observed for the diiron species, most certainly for steric reasons. After all, the (η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile and the [Fe] terminal groups are very bulky, and sterics has been shown to serve as a deterrent both to η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile complexation³⁸ and inter-ring haptotropic rearrangement.³⁹

4.2.3 Syntheses of the mixed valence (MV) and Fe(III)-Fe(III) compounds.

Dissolution of the Fe(II) -Fe(II) product **4.12** with 2.3 equivalents of FcPF₆ in THF at -60 °C gave the corresponding, thermally stable paramagnetic Fe(III)-Fe(III) counterpart, **4.12**[PF₆]₂, upon gradual warming to room temperature over the course of 56 h in the absence of light (Figure 4.2.5). In contrast, **4.4**[PF₆]₂, the type 3 compound incorporating 9,10-anthracenyl,

was reportedly made using 1.9 equivalents of oxidant²⁶. We ourselves have made many attempts to isolate the naphthyl Fe(III)-Fe(III) species using 1.9 and 2 equivalents of Fc^+ . However, the reaction always yielded a mixture of products, including the MV species. We have reason to believe that the $\text{Fc}[\text{PF}_6]^+$ prepared in our lab contains some mass of impurity. This problem is adequately solved by using an excess of the oxidant. A good yield (66%) after purification by partial precipitation and crystallization using common organic solvents was obtained, providing spectroscopically pure **4.12** $[\text{PF}_6]_2$ (see Experimental Section).

Figure 4.2.5. Synthesis of the di-iron(III) acetylide, **4.12** $[\text{PF}_6]_2$

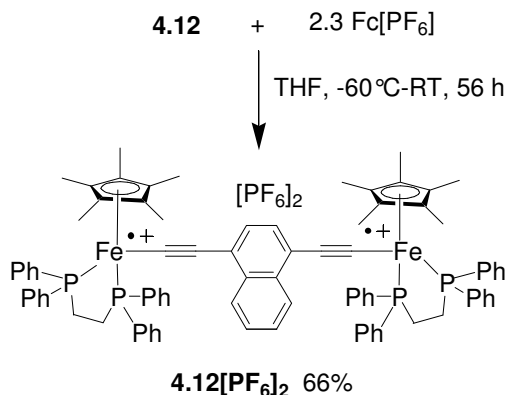


Figure 4.2.6. Synthesis of the mixed valence organoiron acetylide, **4.12** $[\text{PF}_6]$

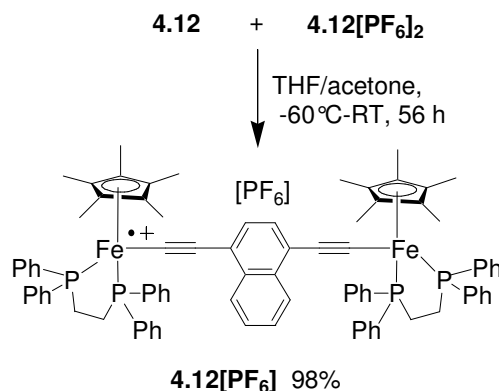


Figure 4.2.6 outlines the optimised procedure with which the mixed-valence (MV) species, **4.12** $[\text{PF}_6]$ was prepared. To absolutely rule out any contamination by remaining cationic starting material, an excess (1.3 equivalents) of **4.12** was combined with an equivalent of **4.12** $[\text{PF}_6]_2$ and dissolved in a 2:1 mixture of cold THF and acetone (-60°C). This solution was allowed to warm to room temperature and react for 56 h. In this way, an excellent yield of analytically pure material (98 %) was obtained after purification by partial precipitation and vacuum drying. On the contrary, batches of this MV species obtained via the reaction of an equivalent of the Fe(II)-Fe(II) parent complex, **4.12**, with various quantities of the oxidant, FcPF_6 were not analytically pure, and were characterized by irreproducible spectra. This is once again attributed to the presence of impurities in homemade batches of FcPF_6 . We, therefore, emphasize

that disproportionation (Figure 4.2.6) is the better suited method for the preparation of the MV species.

4.2.4 Characterization of the di-iron naphthyl and trinuclear naphthyl species.

All of these novel complexes were structurally characterized by the usual spectroscopies (FT-IR, UV-vis., ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR), ESI high resolution mass spectrometry and cyclic voltammetry. Furthermore, the crystal structures of **4.12**[PF₆]₂ and **4.14B**[PF₆] were resolved. While satisfactory elemental analyses were only obtained in most cases, all compounds were found to be spectroscopically pure. Moreover, the organoiron(III) derivatives were characterized by electron spin resonance (ESR) and Mössbauer spectroscopy. Finally, the magnetic properties of the Fe(III)-Fe(III) compound, **4.12**[PF₆]₂, were brought to light via SQUID measurements.

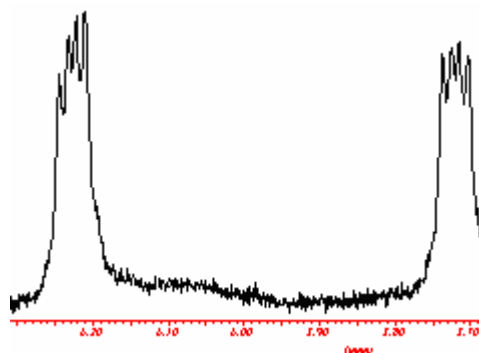
NMR Spectroscopy. The relevant ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR data of the dinuclear organoiron complexes agree well with those of previously described, related compounds in the Cp*(dppe)Fe series.¹⁹⁻²⁹ Thus, the vinylidene precursors **4.11**[BPh₄]₂ and **4.11**[PF₆]₂ exhibited the characteristic features of iron-vinylidene core, Fe=C_α=C_βH-, with the triplet assigned to the vinylidene proton at δ = 5.66 and 5.74 ppm, respectively, with a coupling constant $^4J_{\text{H-P}}$ = 4.2 Hz. In addition, the Cp* ligands of both species sounded off near 1.5 (CDCl₃) and 1.7 (acetone-*d*₆), revealing a large sensitivity of the magnetic environment of this group to the nature of the solvent. Such a large shift in proton signals with differing NMR solvent was also observed for the mono-iron vinylidenes described in Chapter 3, **3.3**[BPh₄] and **3.3**[PF₆].

The ^{31}P NMR spectra of these compounds both revealed a singlet attributed to the dppe group (89.32 for **4.11**[BPh₄]₂ and 88.40 for **4.11**[PF₆]₂) in addition to the PF₆ counter ion heptet visible in the latter. Vinylidene compound **4.11**[PF₆]₂ was also characterized by ^{13}C NMR, and the downfield triplet resonance of the C_α nucleus at 357.8 ppm with a $^2J_{\text{C-P}}$ of 33 Hz was observed, as expected.

As for the diiron naphthyl acetylene, **4.12**, the ^1H NMR spectrum closely resembles those of the type 3 compounds (Figure 4.1.2), especially those incorporating 1,4-phenyl (**4.3**) and 9,10-anthracenyl (**4.4**) components. The spectrum's most striking features include the Cp^* methyl singlet at 1.44 ppm, two dppe ethyl multiplets between 2 and 3 ppm, and the aromatic peaks integrating to 46 protons.

It is interesting to note the presence of nonclassical coupling among the four naphthyl protons of the unsubstituted ring, which results in two nonclassical quartets (Figure 4.2.7). This type of splitting was also observed in our lab for the previously reported organic 1,4-naphthyl precursor, 1,4-di(trimethylsilyl ethynyl)naphthalene as well as for organoruthenium sandwich complex **2.3b**[PF_6] (see Chapter 2). However, Tour *et al.*, who reported the syntheses and NMR characterisations of the former, erroneously described this nonclassical coupling as two doublets of doublets.³⁶ This nonclassical coupling is observed, neither for the substituted 1-naphthyl compounds we studied (see chapter 3), nor in the 1,4-phenyl (**4.3**) or 9,10-anthracenyl (**4.4**) type 3 compounds.

Figure 4.2.7. Expanded aromatic region of the ^1H NMR spectrum of **4.12** showing two nonclassical quartets for naphthyl protons 5-8 (IUPAC)⁴⁰.



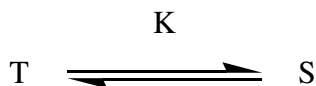
In the ^{31}P NMR spectrum of **4.12**, one singlet is observed at 99.87 ppm, as usual for bisacetylide $[\text{Fe}(\text{II})]\text{-}[\text{Fe}(\text{II})]$ complexes of type 3, indicating that, while the ethyl protons of the dppe group are distinguishable by NMR, the phosphorus atoms are not. Finally, the ^{13}C NMR

spectrum showed all expected peaks, including the triplet ($^2J_{\text{CP}} = 22$ Hz) and singlet signatures for the acetylide linkage at $\delta = 139.9$ (FeC \equiv C) and 120.5 (FeC \equiv C) ppm, respectively.

As for the paramagnetic MV species, **4.12**[PF₆], the ^1H NMR spectrum reveals the Cp* methyl singlet (-4.74 ppm, br s, $w_{1/2} = 675$ Hz, 30 H), two dppe ethyl peaks (-0.87 ppm, br s, $w_{1/2} = 145$ Hz, 4 H; and -3.40, br s, $w_{1/2} = 163$ Hz, 4 H), and the series of aromatic peaks. Furthermore, the ^{31}P NMR signal of the dppe groups of **4.12**[PF₆] sounded off at 343 ppm (br s, $w_{1/2} = 26700$ Hz).

The Fe(III)-Fe(III) species, **4.12**[PF₆]₂, was studied by variable temperature ^1H NMR spectroscopy. The spectra more closely resemble those of diamagnetic type 3 compounds including **4.4**[PF₆]₂ than the spectra of monoiron(III) **3.4**[PF₆] or even **4.3**[PF₆]₂. One interesting feature is the tendency of the Cp* singlet to approach the chemical shift of the diamagnetic type 3 compound with decreasing temperature. In other words, the Cp* singlet, which appears at -2.22 ppm at room temperature, sounds off at -0.133 ppm at 180 K. In contrast, the Cp* peak of **3.4**[PF₆] appears at -10.46 at room temperature.³⁹ This large difference in chemical shift between the mono- and diiron (III) naphthyl complexes suggests that the magnetic environment of the iron nuclei in the latter is much more similar to that of a diamagnetic [Fe] complex than that of a paramagnetic one. In other words, the singlet state is expected to be much lower in energy than the triplet magnetic excited state (Figure 4.1.3).

Equation 4.2.1. Definition of the singlet-triplet equilibrium constant, K.



Variable temperature NMR spectroscopy of type 3 compounds provides information about the singlet and triplet state populations. According to Equation 4.2.1, K is defined as the singlet (S) - triplet (T) equilibrium constant. Furthermore, K is equal to the ratio of S and T molar fractions (Equation 4.2.2), where α is the singlet molar fraction and (1- α) is the triplet

Equation 4.2.2. Definition of K in terms of molar fractions of S and T states.

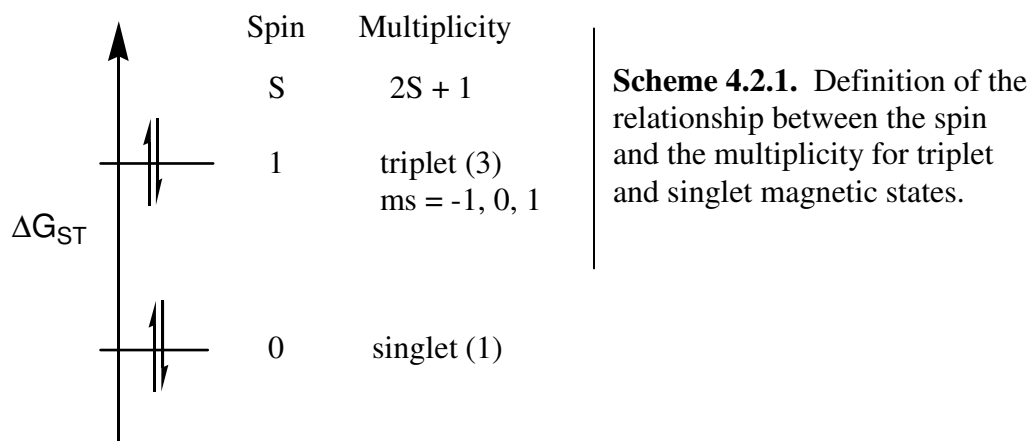
$$K = \frac{[T]}{[S]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

molar fraction. This equilibrium is also a function of three other variables : (i) temperature; (ii) singlet-triplet energy gap, and (iii) spin multiplicity of each state. The latter is associated with a partition function, Q (Equation 4.2.3), which is determined based on the number of

Equation 4.2.3. Partition function for the singlet-triplet multiplicity.

$$Q = \frac{\text{T Multiplicity}}{\text{S Multiplicity}} = \frac{3}{1}$$

degenerate substrates within each state as shown in Scheme 4.2.1. The total spin for the singlet state is 0, because each electron has opposite spin ($1/2 - 1/2 = 0$). However, the spins of the two electrons occupying a triplet state are parallel, and their spins must therefore be added ($1/2 + 1/2 = 1$), giving a total spin of 1. Therefore, the multiplicity of the triplet state is 3, and it is 1 for the singlet state. As we mentioned above, K also depends on the singlet-triplet energy gap. Now we can relate K to all three factors upon which it depends in Equation 4.2.4.



Equation 4.2.4. The Boltzmann equation applied to the equilibrium constant in terms of temperature, singlet-triplet energy gap, and the partition function, Q.

$$K = Q \exp (\Delta G_{ST} / T)$$

In order that NMR should provide information about this equilibrium, however, we also need some equations relating the chemical shift to the variables in Equation 4.2.4. If we assume that the rate of interconversion of the singlet and triplet states is rapid on the NMR time

Equation 4.2.5. Terms whose sum gives rise to the observed NMR chemical shift.

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia(S)}} + \delta_{\text{iso(S)}} + \delta_{\text{dia(T)}} + \delta_{\text{cont (T)}} + \delta_{\text{dip(T)}}$$

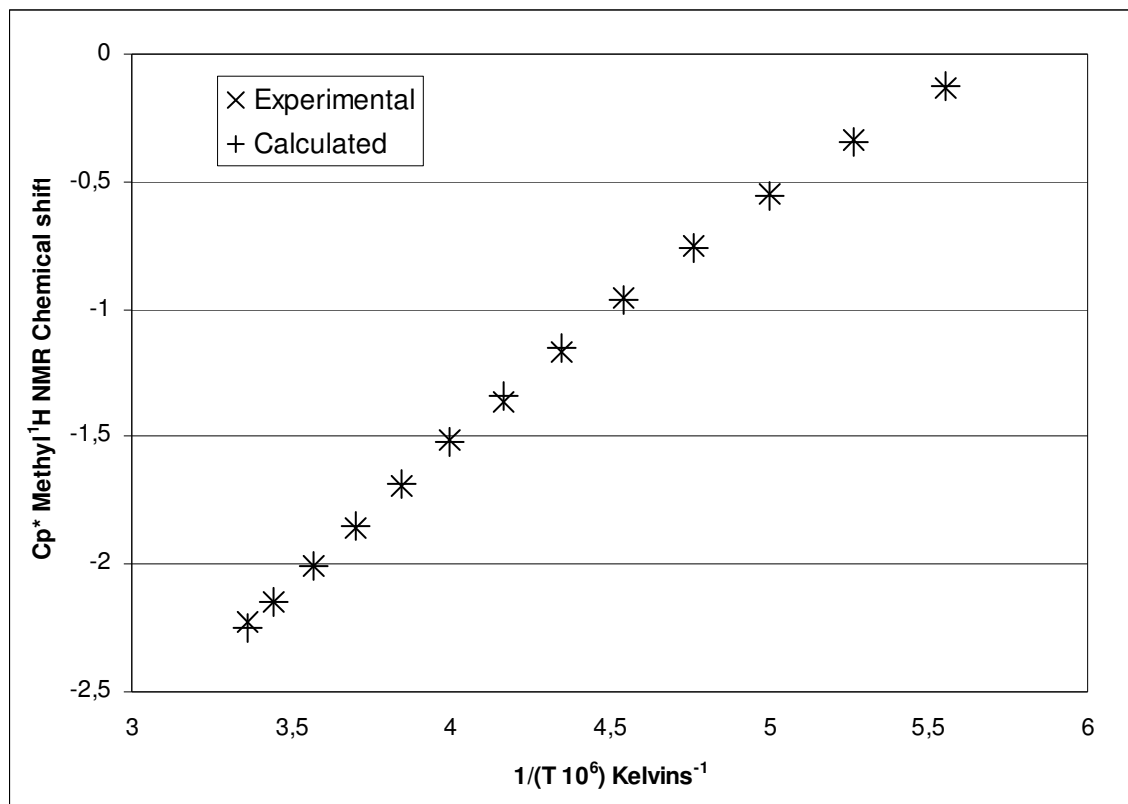
scale, then the observed chemical shift (δ_{obs}) is the average of the singlet and triplet chemical shifts. Indeed, the observed shifts are the sum of the diamagnetic and isotropic contributions from both states as shown in Equation 4.2.5. The diamagnetic terms δ_{dia} do not vary significantly as a function of temperature. The isotropic term δ_{iso} is comprised of two parts, the contact δ_{cont} and dipolar δ_{dip} contributions. The former is inversely proportional to the temperature, and the latter is generally negligible for type 3 compounds. Therefore, it is $\delta_{\text{cont(T)}}$ that results in the displacement of paramagnetic chemical shifts as a function of inverse temperature.

Equation 4.2.6. Relation between the observed chemical shift, its components, and their molar fractions.

$$\delta_{\text{obs}} = \alpha \delta_{\text{cont(T)}} + \alpha \delta_{\text{dia(T)}} + (1-\alpha) \delta_{\text{(S)}}$$

The chemical shift is also dependant on the molar ratios of the singlet and triplet states, as shown in Equation 4.2.6. Finally, the molar fraction α depends on the singlet-triplet energy gap. When this gap is small, the molar fraction of a type 3 compound with a singlet ground state is always equal to 0.75 (see Equations 4.2.2 and 4.2.3), and we observe the *statistical* population of triplet and singlet states at all temperatures. Above a certain limit, the singlet-triplet energy gap no longer allows the statistical populations of states at low temperatures. In this regime, α will vary as a nonlinear function of $1/T$ in line with the modified Boltzmann, Equation 4.2.4. At very large singlet-triplet energy gaps, the excited state is not significantly populated within the range of temperatures at which one can perform solution-state NMR studies.

Figure 4.2.8. Cp* Methyl ^1H NMR chemical shifts of **4.12**[PF₆]₂ as a function of the inverse temperature.



Given the singlet-triplet energy gap of -526 cm^{-1} for **4.12**[PF₆]₂, from SQUID measurements (*vide infra*), for example, the molar fractions of states can be determined at given temperatures using Equation 4.2.4. These molar fractions can then be plugged into equation 4.2.6 along with the observed chemical shifts for each temperature studied. The diamagnetic shifts vary little for the singlet (assumed here to be 1.46 ppm) and triplet states (assumed to be 1.50 ppm). Plugging in these terms leaves only one remaining unknown in equation 4.2.6, the triplet contact chemical shift, $\delta_{\text{cont(T)}}$. As stated above, and in accordance with the Curie Law, this term is a linear function of inverse temperature, and, in the case of **4.12**[PF₆]₂, is about -11 ppm at RT. The linear equation that governs $\delta_{\text{cont(T)}}$ for **4.12**[PF₆]₂ can then be plugged back into Equation 4.2.6 to predict the observed chemical shifts at each temperature. As shown in Figure 4.2.8, the

experimental and calculated chemical shifts for the Cp* methyl probe overlap extremely well. This result validates the singlet-triplet energy gap obtained from SQUID measurements.

In conclusion, the variable temperature NMR studies performed on **4.12**[PF₆]₂ indicate a singlet ground state. Furthermore, the data are in agreement with the magnetic coupling constant of -526 cm⁻¹ determined by SQUID. This large degree of antiferromagnetic coupling results in NMR spectra that more closely resemble those of Fe (II) compounds than those of Fe(III) species.

Upon complexation to (η⁵-Cp*)Ru⁺, ¹H and ¹³C chemical shifts attributed to the complexed aromatic ring of **4.13**[PF₆]₃ and **4.14B**[PF₆] undergo an upfield shift, as usual for (η⁵-Cp)- and (η⁵-Cp*)Ru⁺ η⁶ aromatic compounds⁴¹. For example, the ¹H NMR spectroscopy reveals that the **B** ring, the unsubstituted one, accommodates the arenophile in both of these compounds (Table 4.2.1), because the four **B** ring naphthyl protons are shifted upfield for **4.13**[PF₆]₃ (6.17 - 5.98) and **4.14B**[PF₆] (6.23 - 5.72) versus the organoiron starting materials. The arenophile in these two compounds is also observed *via* the presence of one and two sharp singlets in the ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra, respectively (see Experimental Section).

Furthermore, the dppe phosphorus nuclei are split as in an AB system in the ³¹P NMR spectra of **4.13**[PF₆]₃ (²J_{p-p} = 82 Hz) and **4.14B**[PF₆] (²J_{p-p} = 281 Hz), whereas the corresponding organoiron species, **4.11**[PF₆]₂ and **4.12**, are each characterized by a singlet (see above). The AB system doublet is further split into a smaller doublet, because the heterobinuclear species are planar chiral. Therefore, the enantiotopic phosphorus atoms of each diastereomer within the racemic mixtures is distinguishable by 33 and 34 Hz, respectively. The bulky arenophile also introduces coalescence into the spectra, which explains the disappearance of the dppe ethyl peaks in the ¹H NMR spectrum of **4.13**[PF₆]₃. The shortening and broadening of iron ligand signals was also observed in mono-Fe(II)/Ru(II) naphthyl sandwich complexes described in Chapter 3.

Table 4.2.1. Summary of selected NMR data (in ppm) that elucidate the effect of arene complexation on the magnetic environments of key atoms within the diiron complexes.

Compound	¹ H Napht H6-7	Napht H5-8	Napht H2-3	³¹ P dppeP
4.12	8.40 (nonclassical q, ³ J _{H-H} =3.2)	7.32 (nonclassical q, ³ J _{H-H} =3.2)	under dppe 7.3-7.0	99.87 (s)
4.14B[PF₆]	5.72 (nonclassical q, ³ J _{H-H} = 2.3 Hz)	6.23 (nonclassical q, ³ J _{H-H} = 2.3 Hz)	6.62 (s)	99.76 (dd, ² J _{P-P} = 282 Hz)
4.11[PF₆]₂	under dppe phenyls 7.7-7.3	under dppe phenyls 7.7-7.3	6.08 (s)	88.40 (s)
4.13[PF₆]₃	5.98 (nonclassical q, ³ J _{H-H} = 2.3 Hz)	6.17 (nonclassical q, ³ J _{H-H} = 2.3 Hz)	6.25 (s)	86.32 (dd, ² J _{P-P} = 82 Hz)

Infrared Spectroscopy. Table 4.2.2 reports the IR absorption bands due to the C≡C stretching modes of the novel organometallic acetylenes and selected other type 3 complexes. The novel Fe(II) naphthyl complex, **4.12**, absorbs at a very similar frequency as the phenyl one,

Table 4.2.2 IR ν C≡C Bond Stretching of Nujol mulls*.

Compd	Identity of R for ([Fe]-C≡C) ₂ - R	<i>n</i> = 0	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	ref
4.1[PF₆]_n	none	2105 (vw) 1959	1973,1880	1950	20
4.2[PF₆]_n	C≡C- C≡C	2109 (vw) 1949	1879,1784		22
4.3PF₆]_n	1,4-phenyl	2051	2052,1983,1934	1984	23
4.12[PF₆]_n	1,4-naphthyl	2053	1969, 1925	1972, 1952	this work
4.4[PF₆]_n	9,10-anthracenyl	2010 (m)	1964 (w) 1901 (vw)	1943 (vw), 1896 (w)	26
4.5[PF₆]_n	1,4-thienyl	2054, 2039	1977, 1910	1941	27, 28
4.14B[PF₆]_{n+1}	(η ⁶ -1,4-naphthyl) Ru(η ⁵ -Cp*)	2004	---	---	this work

however the MV (**4.12[PF₆]**) and Fe(III)-Fe(III) (**4.12[PF₆]₂**) species each give rise to two bands that fall between those of the cationic phenyl and anthracenyl analogues. Since the (η²-dppe)(η⁵-Cp*)Fe ([Fe]) terminal groups of type 3 compounds all have the same masses (here, we neglect the relatively small differences in masses of the central bridging rings), the differences in IR

stretching frequencies can be considered proportional to the acetylene bond orders and, therefore, bond lengths. This simple tool can be used to predict ethynyl bond lengths of type 3 compounds whose structures are not elucidated, given IR and structural data for another type 3 compound. For example, a length of 1.219 Å is predicted for the ethynyl group in **4.12**[PF₆]₂ by Equation 4.2.7, in which ν denotes the largest of the IR ethynyl stretching frequency values for a compound and d refers to the ethynyl bond length. This value compares well with the experimental bond length of 1.224 Å obtained from the X-ray diffraction data (see Table 4.2.4). However, this relation does not work when the lower frequency IR band is utilised. This coherence of the highest frequency and most intense IR band with crystallographic ethynyl bond length was also observed for the monoiron ethynyl naphthalene compounds reported in Chapter 3. However, the lower frequency band generally doesn't correspond as accurately to ethynyl bond length.

Equation 4.2.7. Empirical relationship between ethynyl bond length and IR stretching frequency within two type 3 iron (III) compounds.

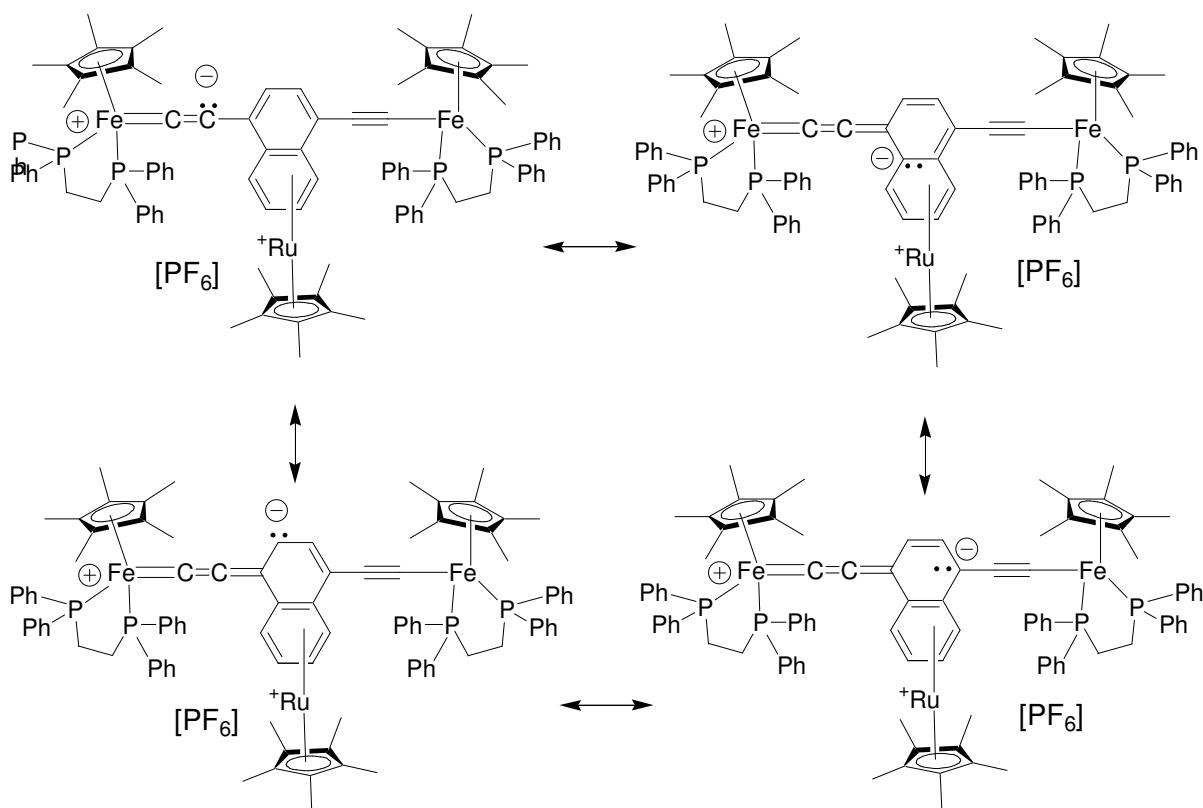
$$(d \text{ 4.12[PF}_6\text{]}_2) = (\nu \text{ 4.12[PF}_6\text{]}_2) / (\nu \text{ 4.4[PF}_6\text{]}_2) \times (d \text{ 4.4[PF}_6\text{]}_2)$$

The decrease in absorption frequency upon oxidation of **4.12** to form **4.12**[PF₆] reveals the decrease in acetylene bond order with increasing oxidation number. This suggests a good conduction of bridging electron density from the naphthyl linker, along the ethynyl carbons, towards the 17-electron iron in the MV species. Surprisingly, oxidation to form **4.12**[PF₆]₂ does not result in a further decrease in stretching frequency for the first IR band, and the second band even occurs at a higher frequency for this iron(III)-iron(III) naphthyl species than for the MV one. Therefore, the behavior of the naphthyl compound is more similar to that of the phenyl than the anthracenyl derivative on the IR time scale (10⁻¹² s).

The complexation of the (η⁵-Cp*)Ru⁺ arenophile to form trinuclear **4.14B**[PF₆] results in a reduction by a full 50 cm⁻¹ of the IR stretching frequency compared to the organoiron, **4.12**.

One explanation stems from the fact that the arenophile acts as both a σ and π electronic acceptor and favors the delocalization of electron density from the iron(II) species across the ethynyl bond (see Scheme 4.2.2). However, the observed IR frequency decrease amounts to 3.6 times that reported for analogous naphthyl mono-Fe(II) and Fe(II)/Ru(II) species, **3.4** and **3.6B**[PF₆]. Therefore, this explanation is incomplete. Furthermore, the increased mass cannot account for the data, because the relative mass increase is larger for the monoiron species than for the diiron ones. In the absence of structural data, we cannot provide a solid explanation for the large decrease in IR stretching frequency upon arenophile complexation.

Scheme 4.2.2. Resonance explanation for the observed reduction in ethynyl bond order upon arenophile complexation.



X-Ray crystal structures. Monocrystals of **4.12**[PF₆]₂ and **4.14B**[PF₆] were grown by the slow diffusion of a non-solvent into a concentrated solution of the product (see Experimental Section). The diffractometric parameters are given in Table 4.2.3, and interesting bond lengths and angles are given in Table 4.2.4. The resulting structures (excluding hydrogen atoms, counter

ions, and solvent molecules) are shown in the ORTEP diagrams in Figures 4.2.9 and 4.2.10. The numbering of the symmetrically substituted naphthyl rings is C39-44, as shown in the structures.

Table 4.2.3. Crystal data, collection, and refinement parameters for **4.12[PF₆]₂**, **4.14B[PF₆]**.

	4.12[PF₆]₂	4.14B[PF₆]
formula	C ₈₆ H ₈₄ F ₁₂ P ₆ Fe ₂	C ₉₆ H ₉₉ P ₅ Fe ₂ F ₆ Ru
Molecular weight	1643.05	1734.43
temperature (K)	100(2)	293(2)
crystal system	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>Pn</i>	<i>P n a m</i>
<i>a</i> (Å)	12.3994(4)	17.492(5)
<i>b</i> (Å)	21.8906(8)	20.225(5)
<i>c</i> (Å)	16.1491(6)	26.964(5)
α (deg), β (deg), γ (deg)	90, 94.5690(1), 90	90, 90, 90
<i>V</i> (Å ³)	4369.4(3)	9539(4)
<i>Z</i>	2	4
calculated <i>d</i> (g cm ⁻³)	1.249	1.197
crystal size (mm)	0.45 x 0.25 x 0.2	0.8 × 0.3 × 0.2
<i>F</i> (000)	1700	3540
diffractometer	Enraf Nonius FR590	Enraf Nonius FR590
radiation	MoK α	MoK α
absorption coeff. (mm ⁻¹)	0.508	0.593
θ range (deg)	3.05-27.58	2.95-27.47
<i>hkl</i> range	-16, +15; -28, +28; -20, +20	-22; +20; -26, +26; -34, +34
Total no. of reflections	85734	21005
no. of obsd rflns, <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	19384	11104
no. of restraints/parameters	2/956	0/505
<i>a</i> , <i>b</i> for <i>w</i> ^a	0.0880, 2.1717	0.1094, 6.9327
Final <i>R</i>	0.0462	0.0592
<i>R</i> _w	0.1339	0.1715
<i>R</i> (all data)	0.0500	0.0861
<i>R</i> _w (all data)	0.1370	0.1957
goodness of fit/ <i>F</i> ²	1.088	1.056
largest diff peak, hole e Å ⁻³	0.757, -0.467	1.327, -1.120

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2 + (aP)^2 + bP)], \text{ where } P = (F_o^2 + F_c^2)/3.$$

Table 4.2.4. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for **4.12[PF₆]₂** and **4.14B[PF₆]**.

Bond Lengths	4.12[PF₆]₂	4.14B[PF₆]	Bond Angles	4.12[PF₆]₂	4.14B[PF₆]
Fe-Cp _{centroid}	1.761, 1.774	1.753	Ar _{centroid} -Ru-Cp _c *		179.9
Fe-P1	2.2507(10), 2.2500(10)	2.1786(11)	Cp _{centroid} -Fe-C37	121.2, 120.4	119.4
Fe-P2	2.2436(9), 2.2325(9)	2.1866(11)	P1-Fe-P2	84.63(3), 84.14(3)	85.89(4)
Fe-C37	1.845(3), 1.850(3)	1.895(3)	P1-Fe-C37	87.94(10), 88.37(10)	83.35(9)
C37-C38	1.224(5), 1.223(5)	1.224(5)	P2-Fe-C37	86.56(11), 86.76(11)	89.44(10)
C38-C39	1.419(4), 1.413(5)	1.431(5)	Fe-C37-C38	177.7(3), 175.9(3)	172.6(3)
C39-C40	1.401(5), 1.399(5)	1.375(5)	C37-C38-C39	176.9(4), 177.9(4)	170.7(4)
C40-C40	1.396(4)	1.412(7)	C40-C39-C41	119.3(3), 119.6(3)	117.1(3)
C39-C41	1.430(5), 1.436(5)	1.442(5)	C41-C42-C43	121.0(3), 120.7(3)	121.1(3)
C41-C41	1.424(4)	1.453(6)			
C41-C42	1.387(5), 1.390(5)	1.419(5)			
C42-C43	1.370(6), 1.356(5)	1.395(6)			
C43-C43	1.411(6)	1.398(8)			
Ru-Cp _{centroid}		1.798			
Ru-Ar _{centroid}		1.734			

The Fe-ligand bond lengths for **4.12[PF₆]₂** are comparable with those of the anthracenyl derivative, **4.4[PF₆]₂**.²⁶ Like the anthracenyl model, these crystals are monoclinic, and the large absorption coefficients are identical (0.508 mm⁻¹). Furthermore, terminal Cp* and dppe ligands crystallize on opposite faces of both the naphthyl and anthracenyl linkers. However, the space group changes, because the naphthyl species permits fewer symmetry operations than the anthracenyl one. The two structures also differ with respect to the length of the Fe-C37 bond, which is between 0.025 and 0.030 Å longer for the former. In continuing along the iron-ethynyl bridge, the C37-C38 bond is found to be shorter for the naphthyl product, and the C38-C39 bond

is longer. From these data, which are in agreement with the IR spectra, it is clear that the anthracenyl species is more cumulenic in nature than the naphthyl one, as expected.

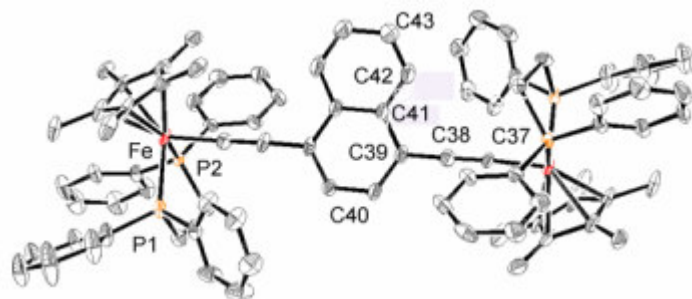


Figure 4.2.9. ORTEP diagram of binuclear Fe(III)-Fe(III) complex, **4.12**[PF₆]₂ with thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level. The hydrogen atoms and counter ions have been removed for clarity.

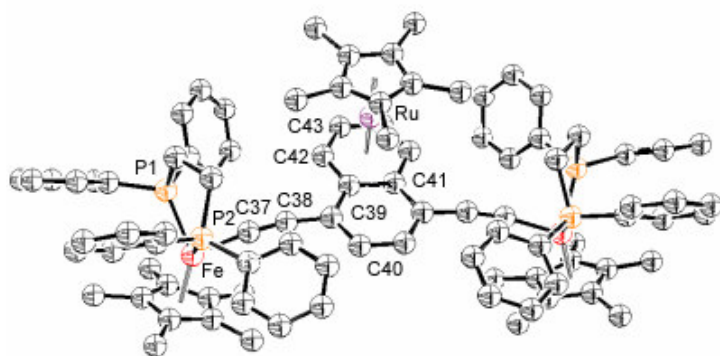


Figure 4.2.10. ORTEP diagram of heterotrinnuclear sandwich complex, **4.14B**[PF₆] with thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level. The hydrogen atoms and counter ion have been removed for clarity.

The complexation of the (η^5 -Cp*)Ru⁺ arenophile onto naphthyl compounds has been shown to alter the communication of electron density in models of type 1 molecular wires (see Chapter 3). It is, therefore, interesting to compare the crystal structures of the type 3 iron(II) anthracenyl species, **4.4**, with that of the novel sandwich complex, **4.14B**[PF₆] (Figure 4.2.10) in order to see whether the addition of the arenophile plays an analogous role in (bis)iron models of molecular wires. As for Fe-ligand bond lengths, none varies significantly between these two model compounds. In fact, even the ethynyl C37-C38 bond lengths are identical. It is also interesting to compare the amplitude of bond length alternation about the disubstituted aromatic rings, which is much greater in the naphthyl sandwich complex, **4.14B**[PF₆], than in the anthracenyl organodiiron, suggesting a lower degree of aromaticity for the former.

The first reason for which the bond length alternation within substituted rings is interesting is that, since these rings are collinear with the iron-ethynyl segments, electron transfer

and exchange between termini must occur *across* these disubstituted rings. Secondly, the data for type 3 compounds shows that the degree of aromaticity of para-substituted rings determines the degree of electronic communication between termini. In other words, the greater the amplitude of bond length alternation, the less equally shared the π electrons and the lower the aromatic resonance stabilization. The empirical observation for a given Fe-Fe distance, is that the smaller the degree of resonance stabilization present in the disubstituted ring, the greater the electronic and magnetic communication between termini.

A few other interesting comparisons between the naphthyl sandwich complex, **4.14B**[PF₆], and the anthracenyl derivative can be made. For example, the latter crystallizes with the Cp* ligands on opposite faces of the aryl plane, whereas the former adopts a conformation in which these ligands appear on the same side of the ring plane. Secondly, the absorption coefficient of the sandwich complex is lowered relative to the anthracenyl derivative. This increase in transparency with the addition of the electron-withdrawing arenophile occurs even while introducing donor-acceptor interactions. This fact may invest similar (but noncentrosymmetric) sandwich complexes with interesting NLO properties, since all type 3 (and type 1) compounds are generally too opaque to make them practical candidates for nonlinear optical applications.

UV-Visible Spectroscopy. UV-Visible data of novel type 3 compounds resembles that of previously studied systems, for which the principle absorption above 270 nm was attributed to a MLCT band. For example, Figure 4.2.11 compares the absorption spectra of **4.12** and **4.14B**[PF₆], and two trends are apparent. Firstly, complexation of the arenophile onto ring **B** results in a red shift of the MLCT band by 143 nm. This bathochromic displacement is even larger than those observed upon arenophile complexation of the monoiron compounds (which are characterized by shifts of 52 nm and 136 nm for the phenyl and naphthyl monoiron derivatives, respectively; see Chapter 3). These red shifts indicate that the energy differences between the

HOMOs and LUMOs of these compounds decrease upon complexation to the arenophile. Such a decrease provides an indication of increased conjugation. Secondly, the maximum absorption decreases by about 80% upon arenophile complexation.

Figure 4.2.11. UV/Visible spectra of iron (II) compounds, **4.12** and **4.14**[PF₆].

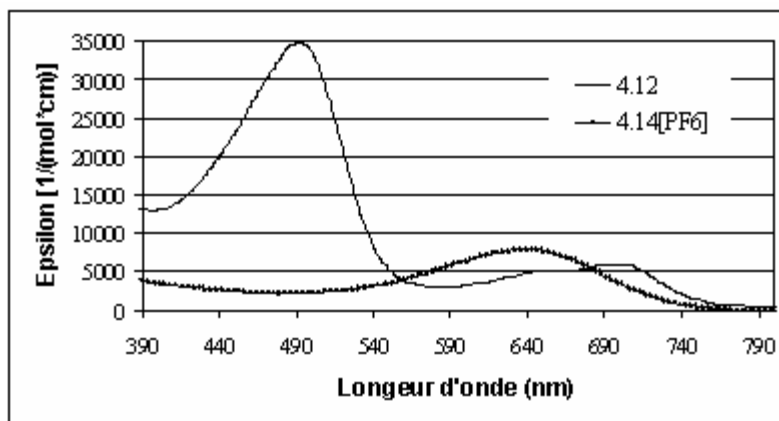
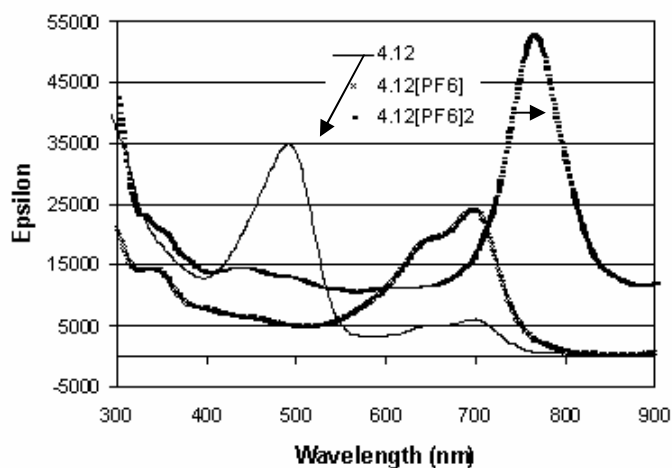


Figure 4.2.12. UV spectra for the series of naphthyl compounds differing only by iron oxidation state.



The UV-visible spectra for the diiron naphthyl acetylene series, **4.12**[PF₆]_n (n = 0, 1, 2), in all three stable oxidation states are shown in Figure 4.2.12, and the key data are given in Table 4.2.5. The iron(II) species displays the characteristic MLCT band at 496 nm. Among type 3 compounds, oxidation to the MV species generally results in a replacement of the MLCT band by a LMCT principal absorption accompanied by a drastic decrease in the intensity. This same trend is apparent for the naphthyl MV compound, but there are two LMCT bands of similar

intensities separated by about 50 nm. Furthermore, both of these bands are also visible in the spectrum of neutral species, although at 75% lower intensity. The fact that these bands appear at the same wavelengths for the MV as for the neutral compound was not reported for the phenyl or anthracenyl derivatives and suggests that there might be little geometric reorganisation between the MV and the Fe(II)-Fe(II) models in the naphthyl family. On the other hand, the corresponding Fe(III)-Fe(III) compounds exhibit significant red-shifting of the LMCT band, as was the case for phenyl type 3 compound, **4.3**[PF₆]₂, and a large augmentation in the signal intensity, as was the case for anthracenyl type 3 compound, **4.4**[PF₆]₂. It is also interesting to note that the frequency of maximum absorption for all three naphthyl oxidation states falls at the midpoint between those of the phenyl and anthracenyl derivatives.

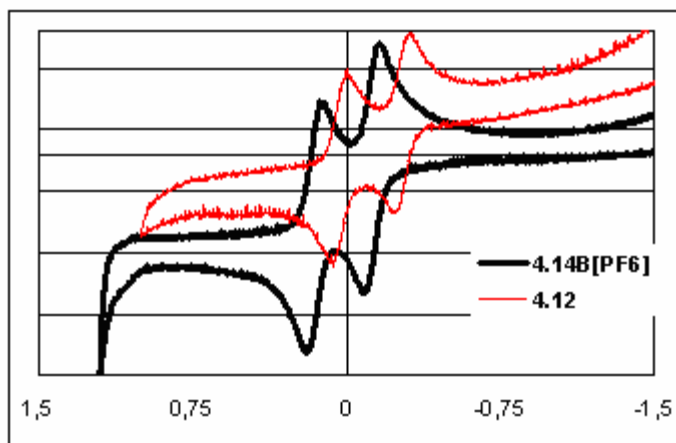
Table 4.2.5. Comparison of UV data for the phenyl (**4.3**[PF₆]_n), naphthyl (**4.12**[PF₆]_n), and anthracenyl (**4.4**[PF₆]_n) species.

Compd	absorption λ /nm ($10^3 \text{ g/dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Ref.
4.3	242 (87), 262 (63), 413 (25)	29
4.12	497 (35), 651 (5), 703 (6)	This work
4.4	277 (24.2), 339 (17.6), 623 (30.0)	26
4.3 [PF ₆]	246 (227), 268 (229), 546 (30), 702 (6)	29
4.12 [PF ₆]	340 (14), 651 (19), 702 (24)	This work
4.4 [PF ₆]	271 (25.5), 408 (8.1), 831 (15.0)	26
4.3 [PF ₆] ₂	277 (199), 702 (55)	29
4.12 [PF ₆] ₂	333 (22), 356 (20), 381 (15), 440 (14), 490 (13), 767 (53)	This work
4.4 [PF ₆] ₂	267 (76.0), 414 (13.3), 816 (50.3)	26
4.14B [PF ₆]	642 (7.9)	This work

Cyclic Voltammetry. Figure 4.2.13 shows the reversible, one-electron standard redox processes associated with the Fe(II)-Fe(III) couples for the novel bisiron compounds, **4.12** and **4.14B**[PF₆]₂. The data are summarized and compared to the known phenyl and anthracenyl compounds in Table 4.2.6. The 1:1 ratio of the anodic:cathodic peak areas for each of the redox processes reveals that the MV and Fe(III)-Fe(III) species are stable at the electrode. This first redox process, yielding the MV species, is quite sensitive to the nature of the bridging ligand. It

is interesting to note that the first redox wave for the naphthyl derivative lies at the average of the phenyl and anthracenyl oxidation potentials. However, the second oxidation is much less variable. It occurs at a slightly more negative potential for **4.12** than for **4.4**.

Figure 4.2.13. Cyclic voltammograms* of **4.12** and **4.14B[PF₆]**.



*Conditions: 0.1 M tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate in CH₂Cl₂; scan rate = 0.1 V/s, Pt electrodes, E/V vs SCE (cf. ferrocene/ferrocenium 0.460 V vs SCE).

A further comparison of CV data can be made between **4.12** and the heterotrinnuclear species, **4.14B[PF₆]**. Arenophile complexation engenders anodic shifts of 0.200 V and 0.213 V for the first and second redox processes, respectively. This increased difficulty of oxidation of the Fe(II) results from three factors. Firstly, the fact that the bimetallic compounds are already cationic in the Fe(II) state plays a role. Secondly, the electron-withdrawing nature of the arenophile perturbs the electronic environment of the electron-rich Fe(II) center. Finally, the trapping of two aromatic π electrons via coordination to the arenophile to the bridging carbons affects the formation of the cumulenyl/quinoidal mesomer. Interestingly, the shifts of both redox waves in the diiron species are much larger than those observed upon arene complexation to the monoiron naphthyl acetylene to form **6B[PF₆]** (0.191 V, see Chapter 3).

Table 4.2.6. Electrochemical Data of type 3 compounds incorporating differing degrees of aromaticity within the linker.

Type 3 compound	$E_{1/2}[\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}]^*$, ΔE , V	$E_{1/2}[\text{Fe(III)}-\text{Fe(III)}]^*$, ΔE , V	$\Delta E_{1/2}$, V	K_C	ref
[Fe]-C2-(1,4 Phenyl)-C2-[Fe] (4.3)	-0.27	-0.01	0.26	$2.6 \cdot 10^4$	²³
[Fe]-C2-(1,4 Naphthyl)-C2-[Fe] (4.12)	-0.33, 0.064	-0.053, 0.062	0.28	$5.6 \cdot 10^5$	this work
4.14B [PF ₆]	-0.13, 0.082	+0.16, 0.076	0.29	$8.2 \cdot 10^5$	this work
[Fe]-C2-(9,10 Anthracenyl)-C2-[Fe] (4.4)	-0.40	-0.04	0.36	$1.1 \cdot 10^6$	²⁶

*Conditions: 0.1 M tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate in CH₂Cl₂; scan rate = 0.1 V/s, Pt electrodes, E/V vs SCE (cf. ferrocene/ferrocenium 0.460 V vs SCE).

⁵⁷Fe Mössbauer Spectral studies. Novel data were obtained at 80 K and least-squares fitted with Lorentzian line shapes. Results are summarized in Table 4.2.7 and compared to related monoiron naphthyl and type 3 compounds. Firstly, the results point to the purity of the Fe(II)-Fe(II) (**4.12**) and Fe(III)-Fe(III) (**4.12**[PF₆]₂) products, only one doublet being seen in each spectrum.⁴² Secondly, it is clear that these molecules behave like classical type 3 compounds in both oxidation states.¹⁹⁻²⁹ Indeed, the QS value of **4.12** falls at the midpoint between those observed for **4.4** (anthracenyl) and **4.3** (phenyl). In fact, the same can be said for the dicationic series: **4.3**[PF₆]₂, **4.12**[PF₆]₂ and **4.4**[PF₆]₂. While the IS values for the Fe(II)-Fe(II) species vary little upon the additions of one and two fused rings, those of the Fe(III)-Fe(III) compounds decrease by 0.04 mm/s in going from phenyl to naphthyl and by 0.03 mm/s in going from naphthyl to anthracenyl. Finally, the naphthyl monoiron, **3.4** and the corresponding diiron, **4.12**, display identical QS and IS values in the Fe(II) state. Furthermore, the completely oxidized compounds, **3.4**[PF₆]₂ and **4.12**[PF₆]₂, also display identical QS values, although the IS value is much lower in the bisiron case, suggesting a more cumulenonic structure in the latter.

Table 4.2.7. Least-squares fitted Mössbauer Spectroscopic Data at 80 K.

Compd	IS ^a (QS), mm s ⁻¹	Population	Fe(II) and/or Fe(III) ^b	reference
3.4	0.26 (2.00)	100	II	39
3.4[PF₆]	0.28 (0.97)	100	III	39
3.6B[PF₆]	0.27 (2.05)	100	II	39
3.6B[PF₆]₂	0.28 (0.95)	100	III	39
4.3	0.27 (2.02)	100	II-II	23
4.3[PF₆]^c	0.25 (1.96)	39	II-II	23
	0.20 (1.11)	30	MV	
	0.25 (0.71)	31	III-III	
4.3 [PF₆]₂	0.24 (0.91)	100	III-III	23
4.12	0.26 (2.00)	100	II - II	this work
4.12[PF₆]	0.331 (1.37)	51	MV	this work
	0.098 (1.19)	25	MV	
	0.139 (1.45)	24	MV	
4.12[PF₆]₂	0.20 (0.97)	100	III - III	this work
4.4	0.26 (1.96)	100	II - II	26
4.4[PF₆]^d	0.19 (1.21)	100	MV	26
4.4[PF₆]₂	0.17 (1.15)	100	III - III	26

^a Velocity is referenced to iron metal. ^b With PF₆ counter ions unless otherwise specified. ^c At T = 5K. ^dWith TCNQ counter ion.

Mössbauer spectroscopy was also carried out at variable temperature for the iron(III)-iron(III) dication, **4.12[PF₆]₂**, and Table 4.2.8 lists the key quantities. For both the naphthyl and anthracenyl compounds, the quadrupole splitting decreases with increasing temperature, probably due to the increased population of the excited iron(III)-iron(III) triplet excited state, which is not statistically populated at low temperatures. This fact is in agreement with the NMR at variable temperature (see Figure 4.2.8). For the naphthyl derivative, the quadrupole splitting varies within a range of 0.100 mm s⁻¹ for the temperatures observed, whereas the anthracenyl dication was reported to vary only by 0.070 mm s⁻¹ within the same temperature range. This can most logically be explained by an increased singlet-triplet energy gap in the latter. As for the IS, they decrease with increasing temperature for both compounds. This is consistent with the QS data,

and is explained by the increasing importance of the cumulenenic mesomer (Scheme 4.1.3) at low temperatures⁴³. It is interesting to note that the IS values at all temperatures are larger for the naphthyl case than for the anthracenyl one, indicating a larger cumulenenic contribution in the latter,⁸ and corroborating IR, X-ray crystallographic, and magnetic studies.

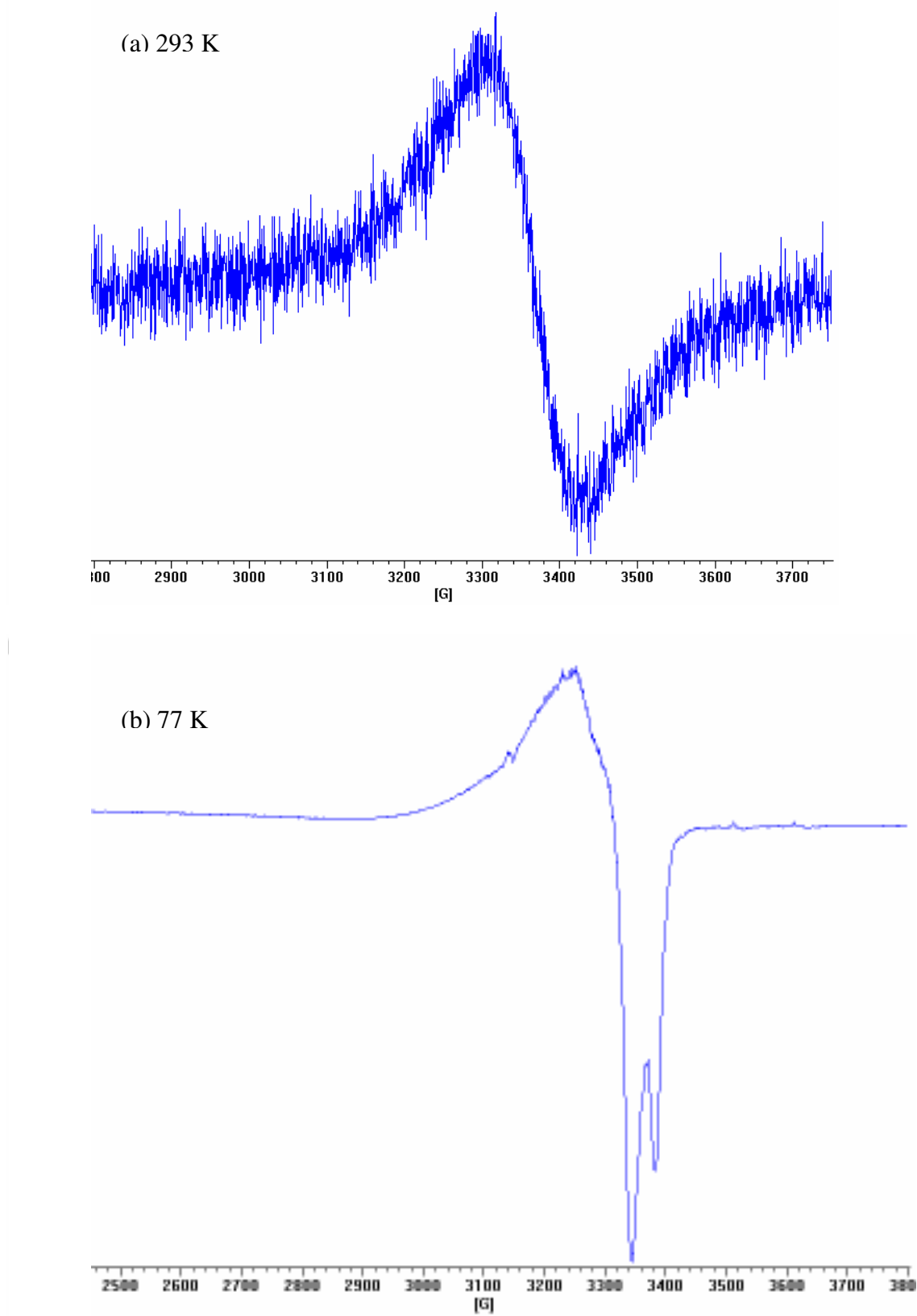
Table 4.2.8. Variable temperature Mössbauer Spectroscopic Data for dicationic **4.12[PF₆]₂**.

Temperature	IS ^a (QS), mm s ⁻¹	Population
80 K	0.20 (0.973)	100
130 K	0.19 (0.986)	100
180 K	0.18 (0.952)	100
230 K	0.16 (0.918)	100
290 K	0.13 (0.886)	100

Interestingly, the MV species, **4.12[PF₆]**, displays threedoublets, like the phenyl mixed-valence derivative, **4.3[PF₆]**, in which case the three doublets were attributed to the valence trapped and detrapped species (Table 4.2.7). On the contrary, the naphthyl species displays values that cannot be attributed to the valence trapped species, because the values differ from those expected for a valence trapped type 3 mixed valence complex.. Furthermore, the very large comproportionation constant precludes the simultaneous presence of fully oxidized and reduced forms. Therefore, these three doublets can be attributed to the presence of different microstructures within the powder and microcrystalline sample. After all, these spectra are very sensitive to counter ion location and charge separation within the molecule.

Electron Spin Resonance Spectroscopy. The ESR spectra for paramagnetic compounds, **4.12[PF₆]** and **4.12[PF₆]₂**, were taken at 77 and 298 K. The spectra for the former are shown in Figure 4.2.14. The low temperature spectrum is typical of a octahedral metal-centered [Fe](III) radical. Table 4.2.9 reunites the key quantities and compares them to some other type 3 MV compounds. The anisotropy (A_g) and g_{iso} values of the naphthyl species are close to those of the anthracenyl species. The former quantity was determined by Dong and Hendrickson to decrease

Figure 4.2.14 ESR spectra of **4.12[PF₆]** (a) at room temperature (b) at 77 K.



with increasing rate of electron transfer between spin carriers.^{6b,44} This is logical, because the environment of a shared electron in a type 3 complex, for example, is more symmetric than that of an electron that is trapped on an octahedral [Fe] terminus. The average g value of 2.075 was lifted from the ESR spectrum of **4.12[PF₆]** carried out at RT, but no comparison is possible, because this value has not generally been reported for other type 3 compounds incorporating aromatic rings. Of the three tensors visible in the low temperature ESR spectrum, **g₁** is influenced the most (5-10 times more than the other two tensors) by the aromaticity of the linker. The sensitivity of **g₁** to changes in the carbon-rich ligand was also observed for monoiron acetylenes (see Chapter 3).

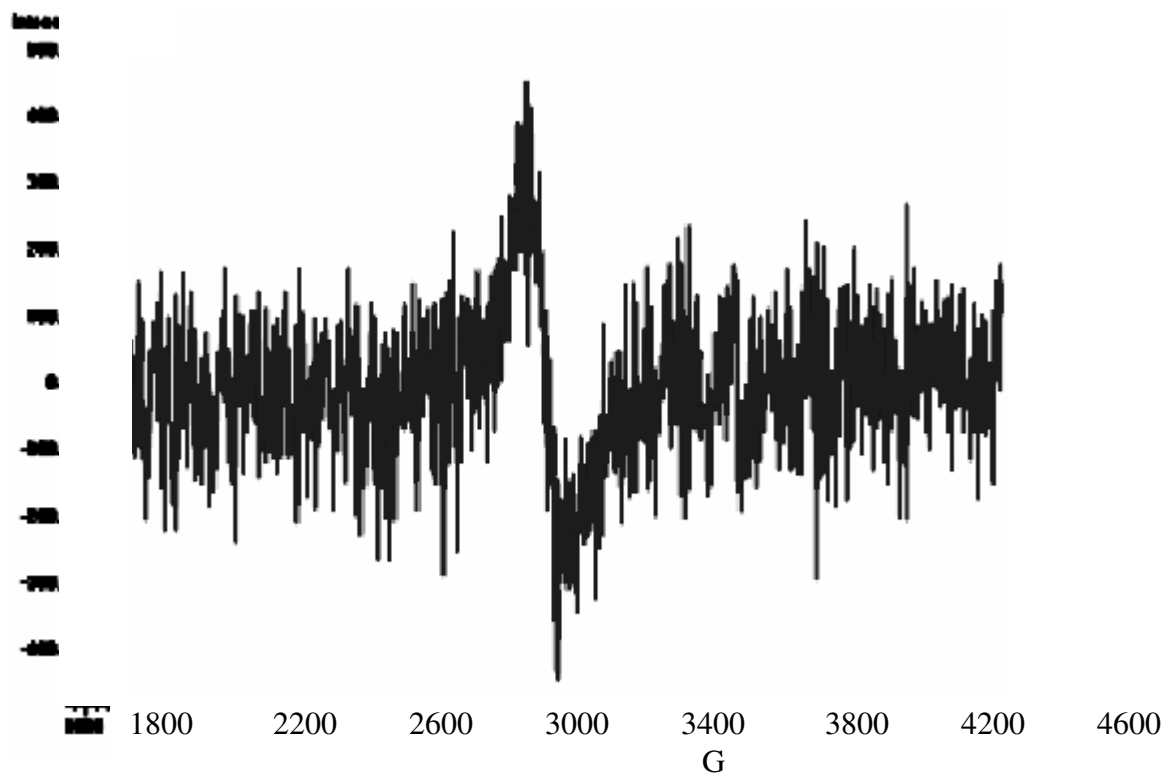
Table 4.2.9. ESR data for **4.12[PF₆]** and **4.12[PF₆]₂** and related compounds.

Compd	Identity of R for ([Fe]- C≡ C) ₂ - R	<i>g</i> ₁ ^a	<i>g</i> ₂	<i>g</i> ₃	<i>g</i> _{iso}	Δg	ref
4.1[PF₆]	none	2.139	2.089	2.079	2.102	0.060	⁸
4.3[PF₆]	1,4-phenyl	2.199	2.043	2.031	2.091	0.168	²³
4.12[PF₆]	1,4-naphthyl	2.095	2.033	2.003	2.043	0.092	this work
4.4[PF₆]	9,10-anthracenyl	2.105	2.035	2.018	2.052	0.087	²⁶

^a At 77 K in CH₂Cl₂/C₂H₄Cl₂ (1:1) glass.

As for the iron(III)-iron(III) species, **4.12[PF₆]₂**, no peak is observed in the ESR spectrum at 77 K, but an average g tensor (2.076) is visible at room temperature (Figure 4.2.15). These results provide evidence, along with NMR and SQUID data, that the diamagnetic singlet (Figure 4.1.13), which is ESR silent, is the ground state. Were the triplet state significantly populated at 77 K, we would expect to see its ESR signal. Using the singlet-triplet energy gap determined by SQUID magnetometry (see below), we can calculate the ratio of the triplet/singlet populations at this temperature, which is 0.00323. Therefore, at 77 K, the triplet excited state is barely populated. As the temperature increases, its population and its signal becomes clearly visible in the ESR spectrum. These results validate the SQUID and NMR findings.

Figure 4.2.15. ESR spectrum of **4.12**[PF₆]₂ at room temperature.*



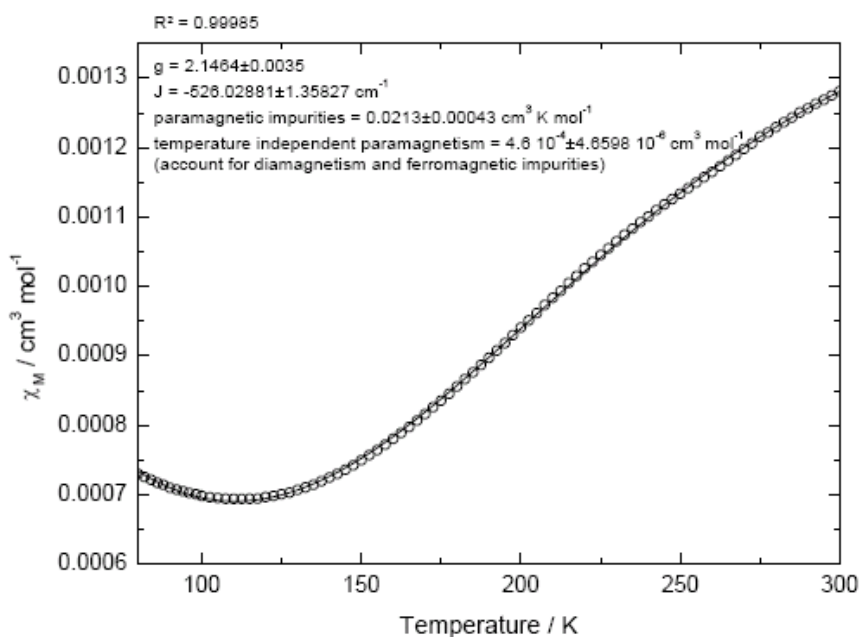
*Spectrum taken in 1:1 dichloromethane:dichloroéthane solution at RT.

SQUID Magnetometry. The magnetic susceptibility of **4.12**[PF₆]₂ was experimentally determined between 4 and 300 K, and the high temperature results are illustrated in Figure 4.2.16. The high degree of magnetic purity of the compound enabled us to precisely pin down the singlet-triplet energy gap for the equilibrium shown in Scheme 4.1.3. In agreement with ESR data, the singlet state was shown to be the ground state, with a negative value of *J*, the magnetic coupling constant. Such antiferromagnetic coupling was also seen for the phenyl and anthracenyl derivatives, **4.3**[PF₆]₂ and **4.4**[PF₆]₂.

The magnetic data provides further indications of how the communication within type 3 molecular wire models depends on the aromaticity of the linker. The singlet-triplet energy gap, *J*, for the naphthyl species (-526 cm⁻¹) falls between those for the phenyl (-400 cm⁻¹) and anthracenyl species (>-1200 cm⁻¹), as does its degree of aromaticity. A more detailed analysis of the relationship between *J* and the aromaticity coefficients is not possible in the absence of (1) a

precise J value for the anthracenyl species and (2) crystallographic data for the phenyl one. However, it is interesting to note that the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) can be used to predict a coefficient of aromaticity varying from 0 (least aromatic) to -1 (most aromatic) given crystallographic data (Equation 4.2.8)⁴⁵. Thus, for the substituted naphthyl ring in **4.12**[PF₆]₂, we calculate a HOMA coefficient of 0.76 (and 0.86 for the unsubstituted ring). For the substituted anthracenyl ring in **4.4**[PF₆]₂, F. de Montigny reported a HOMA coefficient of 0.3.⁴⁶ The HOMA coefficient of the bridging phenyl ring in **4.3**[PF₆]₂ is not published at this time. However, the HOMA for benzene amounts to 0.979⁴⁷. The general conclusions that we can draw from this analysis are as follows: (1) the HOMA *and* J values of the naphthyl molecular wire model fall between those of the phenyl and anthracenyl compounds (2)

Figure 4.2.16. Plot of the magnetic susceptibility of **4.12**[PF₆]₂ versus temperature.



nevertheless, they are both closer to those of the phenyl species than the anthracenyl one. A more precise relationship between the magnetic coupling and aromaticity coefficients cannot be determined at this time.

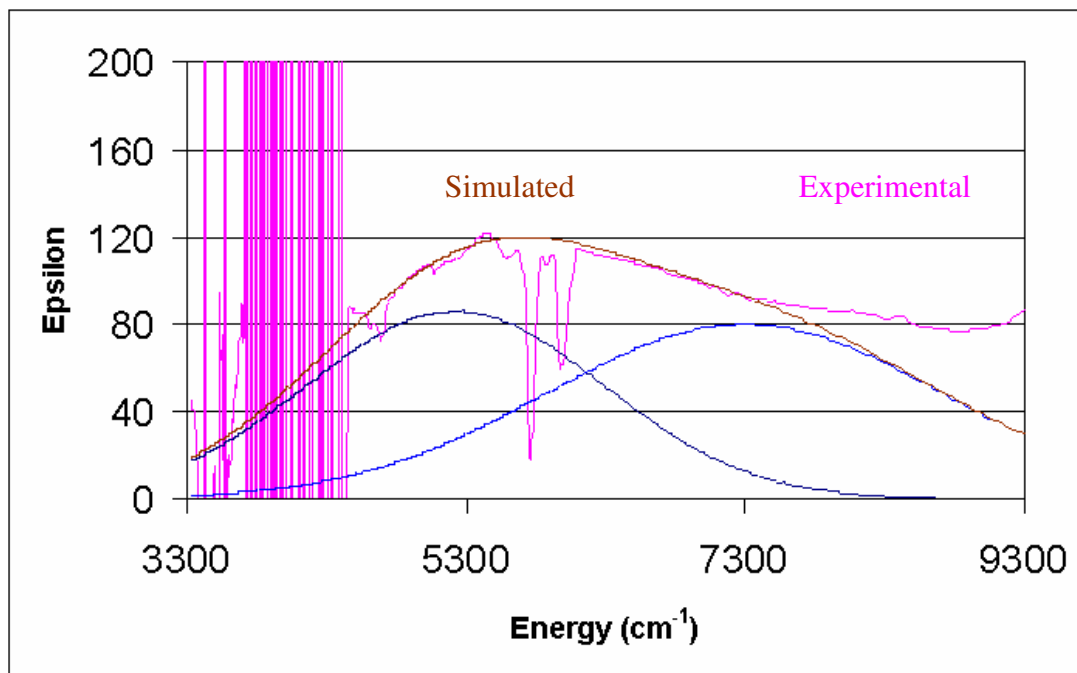
Equation 4.2.8. Definition of the harmonic oscillator model of aromaticity.

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{N} \sum (R_{\text{opt}} - R_i)^2$$

Where α : empirical constant, 257.7 for C-C bonds
 N : number of bonds within the ring
 R_{opt} : theoretical, optimum bond length for $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, 1.388 Å
 R_i : empirical bond length for $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, from crystal structure

NIR Spectroscopy. The spectrum of the neutral iron (II) complex, **4.12**, does not contain any absorption in the NIR range. On the contrary, the iron (III) analogue, **4.12**[PF₆]₂, displays weak absorptions centered at 5225 and 7300 cm⁻¹ (Figure 4.2.17, Table 4.2.10). This spectral behavior is typical of type 3 Fe(III)-Fe(III) compounds as well as mononuclear ($\eta^2\text{-dppe}$)($\eta^5\text{-Cp}^*$)Fe(III) acetylenes. Such a band is also visible for weakly coupled MV type 3 species. However, it is absent in the Fe(II)-Fe(II) analogues. Therefore, it is logical that this

Figure 4.2.17. Experimental and Simulated NIR spectrum of **4.12**[PF₆]₂.*



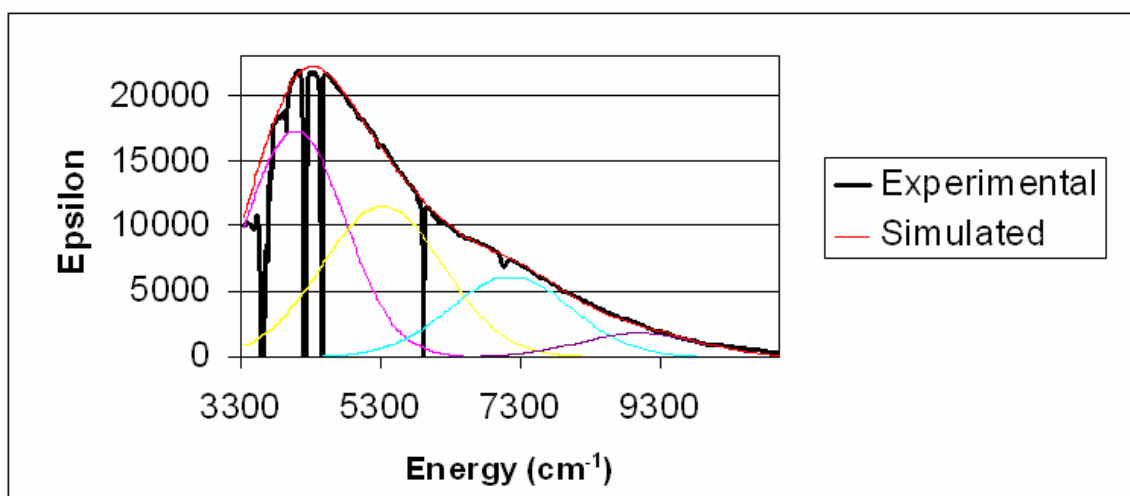
* Spectrum measured in dichloromethane solution at 293 K.

band arises from a transition from a lower lying orbital to the SOMO or LUMO. For example, in the case of mononuclear and weakly coupled binuclear species, such as **4.6**[PF₆]₂, this band was

attributed to a forbidden ligand field (LF) transition from the (SOMO-2) to the SOMO.²⁹ However, in the case of a strongly coupled system, **4.4[PF₆]₂**, this band was attributed to a HOMO-LUMO transition from metal to ligand centered orbitals²⁶. The frequencies observed for the latter are only slightly larger than those observed for the novel naphthyl analogue. Therefore, we attribute this band to a HOMO-LUMO transition. This attribution is logical for a compound characterized by a large anti-ferromagnetic coupling. Furthermore, the second band we observe at higher energy can safely be attributed to a transition from the (HOMO-1) orbital to the LUMO.

The absorption spectrum of the novel MV naphthyl species, **4.12[PF₆]**, is shown in Figure 4.2.18. This spectrum is characterized by one intense band having a series of three, broad shoulders. Deconvolution of the spectrum gives rise to four Gaussian peaks whose sum (shown in red) agrees well with experimental data (shown in black). The lowest energy of these Gaussian bands is attributed to the intervalence charge transfer (IVCT) band. According to the theory developed by Hush,⁴ the attributes of this peak can be used to determine the degree of electronic communication (see Schemes 4.1.1 and 4.1.2) between the terminal iron atoms. The results can be found in Table 4.2.10, where they are compared with similar type 3 compounds.

Figure 4.2.18 Experimental and Simulated NIR spectrum of **4.12[PF₆]**.*



*Spectrum measured in dichloromethane solution at 293 K.

Table 4.2.10. NIR data for a family of type 3 compounds.^a

compd	R	ν_{\max} (cm ⁻¹)	ϵ	$\Delta\nu_{1/2}^{\text{exp}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}^{\text{calc}}$ (cm ⁻¹) ^b	V_{ab} (cm ⁻¹) ^c	ref
4.1[PF₆]	none	7571 unpub'd unpub'd unpub'd	12000	3250	unpub'd	3791	20
4.2[PF₆]	-C≡ C-C≡ C-	5030 6450	25000 11700	1500 3200	3400 3900	2515	22
4.3[PF₆]	1,4-phenyl	4000 5400 6500 9000	12700 300 3400 600	2120 1580 2110 2110	3040 3530 3880 4560	1700	29
4.12[PF₆]	1,4-naphthyl	4085 5330 7160 9000	17290 11500 6100 1750	1000 1220 1220 1220	3104 3509 4067 4560	2043	this work
4.12[PF₆]₂	1,4-naphthyl	5225 7300	86 80	1500 2000			this work
4.4[PF₆]	9,10-anthracnl	4360 5550 7700	4200 3300 2200	1660 2180 3360	3170 3580 4220	2180	26

^a In CH₂Cl₂. ^b Calculated from the Hush formula for class II compounds: $\Delta\nu_{1/2}^{\text{calc}} = (2310 \nu_{\max})^{1/2}$. ^c Calculated for a Class III MV species: $V_{\text{ab}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \nu_{\max}/2$.

The parameters observed for the novel MV species correspond well with those expected for a class III compound. For example, the width at half height for the IVCT band is narrower than that predicted by the Hush equation for a class II partly localized MV complex. Furthermore, the electronic coupling, V_{ab} , for the naphthyl congener (2043 cm⁻¹) falls between those of the phenyl (1700 cm⁻¹) and anthracenyl (2180 cm⁻¹) analogues, while being much closer to the latter. It is believed that the remaining bands seen in the PIR spectra of MV complexes are due to (HOMO-n) to SOMO transitions.

4.2.5 Conclusions.

The neutral diorganoiron(II) **4.12** was synthesized in good yield in two steps via the bisvinylidene precursor, and oxidation led to the MV and iron(III)-iron(III) species in good to excellent yields. This exhaustive empirical study on the family of complexes **4.12[PF₆]_n** (n = 0,

1, 2) clearly establishes good electronic and magnetic communication existing between the iron centers across the 1,4-bis(ethynyl)naphthalene bridge. All empirical measurements of these compounds reveal that their properties fall between those of known phenyl (**4.3**[PF₆]_n) and anthracenyl (**4.4**[PF₆]_n) derivatives.

In some cases, the naphthyl derivative behaves as an average of the phenyl and anthracenyl complexes. For example, the comproportionation constant of the naphthyl species falls at the midpoint between those for the phenyl and anthracenyl compounds. The same is true for the UV absorption maxima in all three oxidation states (Fe[II]- Fe[II], MV, and Fe[III]- Fe[III]) of **4.3**, **4.4**, and **4.12**.

However, in other cases the naphthyl behaves more like the phenyl compound. For example, the magnetic coupling constant of the novel naphthyl species (-526 cm^{-1}) more closely resembles that of the phenyl (-400 cm^{-1}) than the anthracenyl ($<-1200\text{ cm}^{-1}$) species. Nevertheless, the signals in the ¹H NMR spectrum of **4.12**[PF₆]₂ approach those of diamagnetic type 3 compounds, like **4.4**[PF₆]₂ with decreasing temperature. Indeed, the plots of chemical shift versus the inverse temperature deviate from linearity, whereas the anthracenyl species shows no dependence of the chemical shift on temperature. This nonlinear behavior indicates that the triplet excited state of the naphthyl species is depopulated at low temperatures.

Some cases were also observed in which the naphthyl derivative behaved more similarly to the anthracenyl species. Such is the case for the ESR spectra. At low temperature (77 K), the novel compound is ESR silent, as is the anthracenyl species. However, at room temperature, a signal reveals that the triplet state is populated in the naphthyl case. A second example comes from the NIR data. The electronic coupling, V_{ab} , for the naphthyl congener (2043 cm^{-1}) falls between those of the phenyl (1700 cm^{-1}) and anthracenyl (2180 cm^{-1}) analogues, but is much closer to the latter.

It has already been discovered in our group that degrees of magnetic and electronic coupling can vary in opposite senses upon changing the identity of the bridging ligand²⁶. For example, the magnetic coupling of **4.4**[PF₆]₂ is greater, but the electronic coupling of **4.1**[PF₆]₂ is greater. Here, we report a related discovery that the naphthyl substituent behaves similarly to phenyl with respect to the transmission of *magnetic* information, while being nearly as efficient as anthracenyl for *electronic* communication.

The IR sheds further light on this interesting problem. The stretching frequency in the naphthyl family decreases with the first oxidation, but increases upon formation of the iron(III)-iron(III) product, reproducing the trend observed for the phenyl derivative. In other words, the cumulenic mesomer is less important for the dication than for the MV species. This provides further evidence, along with NIR and SQUID data that delocalization of one charge across naphthalene is more effective than the delocalization of two cationic charges.

As for the trinuclear species, the iron acetylene, **4.14B**[PF₆], was prepared in high yields with an adapted, regioselective synthesis via the trinuclear bisvinylidene. Extensive characterization reveals that arenophile complexation onto the binuclear iron acetylene engenders even larger degrees of perturbation than was the case for the mono iron acetylenes reported in chapter 3. For example, a reduction in the IR stretching frequency by 50 cm⁻¹ is observed in the diiron case, and this amounts to 3.6 times the effect observed upon arenophile complexation onto the mono iron acetylene. Furthermore, the red shift in the UV absorption maxima is much larger upon arenophile complexation of the diiron versus the monoiron. Finally, the anodic displacement of the first redox wave upon arenophile complexation is greater for the diiron than the monoiron. The increased sensitivity of the diiron species to arenophile complexation is not well understood and could provide an interesting subject of future inquiry. Another interesting area for future work would be the synthesis and complete characterization of the MV and Fe(III)-

Fe(III) species in the **4.14BPF₆]_n** (n = 1, 2, 3) family. These compounds are expected to display quite high degrees of electronic and magnetic coupling.

4.2.6 Experimental Section.

General Procedures. Manipulations of air-sensitive compounds were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or in an argon-filled Jacomex 532 dry box. Tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, toluene, and pentane were dried and deoxygenated by distillation from sodium/benzophenone ketyl. Acetone was distilled from P₂O₅. Dichloromethane and dichloroethane were distilled under argon from P₂O₅ and then from Na₂CO₃. Methanol was distilled over dried magnesium turnings. The following compounds were prepared following published procedures: 1,4-diethynylnaphthalene,³⁶ ferrocenium hexafluorophosphate [Fe(η^5 -Cp)₂][PF₆] (FcPF₆),⁴⁸ (η^2 -dppe)(η^5 -Cp*)Fe-Cl,³⁷ and [(η^5 -Cp*)Ru(CH₃CN)₃][PF₆].⁴⁹ Potassium *tert*-butoxide (ACROS) was used without further purification. Infrared spectra were obtained as Nujol mulls between KBr windows with a Bruker IFS28 FTIR infrared spectrophotometer (4000-400 cm⁻¹). UV-visible spectra were recorded on an UVIKON XL spectrometer. ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR spectra were recorded on a Bruker DPX200, Avance 300, Avance 500 NMR multinuclear spectrometer at ambient temperature, unless otherwise noted. Chemical shifts are reported in parts per million (δ) relative to tetramethylsilane (TMS), using the residual solvent resonances as internal references. Coupling constants (*J*) are reported in hertz (Hz), and integrations are reported as numbers of protons. The following abbreviations are used to describe peak patterns: br = broad, s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, t = triplet, q = quartet, h = heptet, m = multiplet. ¹H and ¹³C NMR peak assignments are supported by the use of COSY, HMQC, and HMBC experiments. High-resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a high-resolution ZabSpec TOF VG analytical spectrometer operating in the ESI⁺ mode, at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO), Rennes. Polyethyleneglycol (PEG) was used as internal

reference and dichloromethane was used as solvent. All mass measurements refer to peaks for the most common isotopes (^1H , ^{12}C , ^{31}P , ^{56}Fe , and ^{102}Ru). EPR spectra were recorded on a Bruker EMX-8/2.7 (X-band) spectrometer. The ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded with a 2.5×10^{-2} C (9.25×10^8 Bq) ^{57}Co source using a symmetric triangular sweep mode. Computer fitting of the Mössbauer data to Lorentzian line shapes was carried out with a previously reported computer program.⁴² The isomer shift values are reported relative to iron foil at 298 K. Magnetic susceptibility measurements were performed with a susceptometer quantum interface device (SQUID). Elemental analyses were conducted on a Thermo-FINNIGAN Flash EA 1112 CHNS/O analyzer by the Microanalytical Service of the CRMPO at the University of Rennes 1 France, and by Ilse Beetz Microanalytisches Laboratorium, Kronach, Germany.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^2\text{-dppe})\text{-}\mu\text{-(C=C)H}_2(1,4\text{-Naphthalene})][\text{BPh}_4]_2$ (4.11 $[\text{BPh}_4]_2$). To an excess of freshly made 1,4-naphthyl bisacetylene (0.325 g, 2 mmol) was added 2.4 equiv of $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{FeCl}$ (2.700 g, 4.8 mmol) along with 30 mL of MeOH and 10 mL of THF. The mixture was stirred at RT for 30 minutes in the absence of light at which point, 2.4 equiv (1.64 g, 4.8 mmol) of NaBPh_4 in 10 mL THF was added via canula, and the reaction was stirred overnight at RT in the absence of light. The solvents were then evaporated and the solid extracted with CH_2Cl_2 and partially precipitated from pentane. After one pentane washing (10 mL), the product was dried under vacuum to yield a slightly impure product, which was purified by slow diffusion of pentane into a concentrated dichloromethane solution of the product to yield 3.389 g of brown powder (1.7 mmol, 85 %). HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{85}\text{P}_4\text{Fe}_2$: $[(\text{C}^{++}\text{-H}^+)]^{++}$, 676.71503; found, 676.7186. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.58 – 7.73 (m, 84H, Ar/dppe , Ar/BPh_4 , and $\text{Ar}/\text{naphthalene}$); 6.06 (s, 2H, $\text{Ar}/\text{naphthalene}$) 5.66 (t, 2H, $^4J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz, H_{vin}); 2.75 (m, 4H, dppe); 2.22 (m, 4H, dppe); 1.51 (s, 30H, $\text{Fe-C}_5\text{Me}_5$). ^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3): δ 89.3 (s, dppe).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^2\text{-dppe})\text{-}\mu\text{-(C}\equiv\text{C)H}_2(1,4\text{-Naphthalene})][\text{PF}_6]_2$ (**4.11** $[\text{PF}_6]_2$). To freshly made 1,4-naphthyl diacetylene (0.264 g, 1.5 mmol) was added 2.4 equiv of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^2\text{-dppe})\text{Cl}$ (2.250 g, 3.6 mmol) along with 10 mL of MeOH and 5 mL of THF. The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes at which point, 2.4 equiv (0.605 g, 3.6 mmol) of NaPF_6 in 5 mL MeOH was added via canula, and the reaction was stirred overnight at room temperature in the absence of light. The solvents were then evaporated and the solid extracted with CH_2Cl_2 and partially precipitated from pentane. After one pentane washing (10 mL), the product was dried under vacuum to yield 2.000 g of brown powder (1.322 mmol, 88 %). HRMS (ESI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{84}\text{P}_4\text{Fe}_2$: (M^+), 1352.422224; found, 1352.4239. ^1H NMR (200 MHz, acetone- d_6): δ 7.69 – 7.30 (m, 44H, *Ar*/dppe, and *Ar*/napht); 6.08 (s, 2H, Napht H-2,3); 5.74 (t, 2H, $^4J_{\text{HP}} = 4.2$ Hz, H_{vin}); 3.30 (m, 4H, dppe); 2.84 (m, 4H, dppe); 1.74 (s, 30H, Fe- C_5Me_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, acetone- d_6): δ 357.8 (t, $^2J_{\text{CP}} = 33$ Hz, $\text{FeC}\equiv\text{C}$); 135.0 – 124.0 (m, C- *Ar*/dppe, and *Ar*/naphthalene); 129.6 (s, Napht C-9,10); 129.4 (t, $^4J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, Napht C-1,4); 128.3 (s, Napht C-2,3); 120.6 (s, $\text{FeC}\equiv\text{C}$); 100.5 (s, Fe- C_5Me_5); 29.6 (CH_2 /dppe); 28.5 (CH_2 /dppe); {The two above peaks are attributable by the use of an HMQC pulse program. The determinations of J , integration and precise δ are rendered impossible by the dominance of acetone- d_6 solvent peaks}; 9.79 (s, Fe- C_5Me_5). ^{31}P NMR (81 MHz, acetone- d_6): δ 88.4 (s, dppe); -143.0 (h, $^2J_{\text{PF}} = 708$ Hz). Anal. Calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{86}\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{P}_6\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$: C, 59.98; H, 5.26. Found: C, 59.88; H, 5.43.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^2\text{-dppe})\text{-}\mu\text{-(C}\equiv\text{C)}_2(1,4\text{-Naphthalene})](\text{4.12})$. The above bis-vinylidene product, **4.11** $[\text{PF}_6]_2$ (0.840 g, 0.511 mmol) was placed in a Schlenk tube with *t*-BuOK as well as MeOH (20 mL) and THF (10 mL) and allowed to react at RT in the absence of light for 5 – 6 hours, after which the solvents were evaporated and the residue extracted with toluene. This mixture was then partially precipitated from CH_2Cl_2 /MeOH, washed three times with 10 mL

of pentane, and dried under vacuum yielding 0.588 g (80%) of orange powder. Long needle crystals that grouped to form fibers were obtained by slow diffusion of MeOH into a CH₂Cl₂ solution of the product. FT-IR (Nujol cm⁻¹): 2034 (s, C≡C). HRMS (ESI⁺): m/z calcd for C₈₆H₈₄P₄Fe₂: 1352.4222, found m/z 1352.4228. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): η 8.40 (m, 2H, NaphH_{6,7} nonclassical q); 8.18 (m, 8H, Ar/dppe); 7.46 (t, 8H, J=7.5 Hz, Ar/dppe); 7.32 (m, 2H, NaphH_{5,8}); 7.30 – 7.08 (m, 26H, Ar/dppe and Ar/naphH_{2,3}); 2.71 (m, 4H, dppe); 1.97 (m, 4H, dppe); 1.44 (s, 30H, Fe-C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, benzene-*d*₆): δ 139.9 (t, ²J_{CP} = 22 Hz, FeC≡C); 134.6 (s, Ar/dppe); 134.3 (s, Ar/dppe); 129.0-120.0 (m, Ar/naph and Ar/dppe); 120.5 (s, FeC≡C); 87.9 (s, Fe-C₅Me₅); 30.3 (m, CH₂/dppe); 10.6 (s, Fe-C₅Me₅). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃): δ 99.9 (s, dppe). Anal. Calcd for C₈₆H₈₆F₁₂Fe₂P₆·2CH₂Cl₂ (crystallization solvent): C, 60.08; H, 5.16. Found: C, 59.88; H, 5.43.

[(η^5 -C₅Me₅)Fe(η^2 -dppe)- μ -(C≡C)]₂ (I, 4-Naphthalene)][PF₆] (4.12**[PF₆]).** Using a balance sensitive to 0.1 mg, 0.2460 g (0.1500 mmol) of **4.12**[PF₆]₂ and 0.2710 g of **4.12** (0.2000 mmol, 1.333 equiv) were carefully weighed out and then cooled to –60 °C before being dissolved in a 2:1 mixture of cold THF and acetone (–60 °C). The mixture was allowed to warm to RT and react for 56 hours, protected from light. Upon reaction completion, the solvent was evaporated to a minimum, and the product was precipitated from diethyl ether. The orange supernatant (excess **4.12**) was removed, and the residue was extracted with acetone. The blue/green filtrate was passed through a celite plug within a canula filter. Upon vacuum drying, 0.230 g (0.147 mmol, 98% yield) of black powder was obtained. Crystals were obtained by the slow diffusion of pentane into either a dichloromethane or an acetone solution of the product at –4 °C. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 1969, 1925 ν (C≡C). HRMS (ESI⁺): m/z calcd for C₈₆H₈₄P₄Fe₂: 1352.4222; found, m/z 1352.4225. ¹H NMR (200 MHz, acetone-*d*₆): δ 10.9 (br s, 8H); 7.91 (s, 6 H); 7.60 (s, 6 H);

6.71 (s, 12 H); 6.22 (s, 14 H); -0.87 (br s, 4 H, dppe); -3.40 (br s, 4 H, dppe); -4.74 (br s, 30 H, Fe-C₅Me₅); Anal. Calcd for C₈₆H₈₄F₆Fe₂P₅: C, 68.95; H, 5.65. Found: C, 68.87; H, 5.69.

[{(η⁵-C₅Me₅)Fe(η²-dppe)-μ-(C≡C)}₂ (*I*, 4-Naphthalene)][PF₆]₂ (4.12**[PF₆]₂).** Using a balance sensitive to 0.1 mg, 0.6100 g (0.4504 mmol) of the neutral parent complex, **4.12**, and 0.3429 mg (2.3 equiv, 1.036 mmol) of Ferrocenium PF₆ were carefully weighed out and then cooled to -60 °C before being dissolved in cold THF (-60 °C). The mixture was allowed to warm to RT and react for 56 hours, in the absence of light. Upon reaction completion, the supernatant, containing mostly ferrocene, was filtered off, and the residue was subjected to three diethyl ether washings (10 mL each). After brief vacuum drying, the remaining solid was extracted with acetone, and the filtrate was passed through a celite plug within a canula filter. The solution was concentrated under vacuum and partially precipitated by slow diffusion of a 10:1 mixture of THF and diethyl ether at -4 °C to yield 0.490 g of black powder (0.298 mmol, 66% yield). Crystals were obtained by the slow diffusion of pentane into an acetone solution of the product at -4 °C. HRMS (ESI+): m/z calcd for C₈₆H₈₄P₄Fe₂: 676.2111; found, m/z 676.2110. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 1972/1952 (d, ν(C≡C)). ¹H NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ 7.60 (s, 6H); 7.08 (s, 8 H); 6.99 (m, 6 H); 6.86 (br s, 4 H, dppe); 6.52 (s, 8 H); 6.25 (s, 8 H); 4.76 (s, 8 H); 2.15 (br s, 4 H, dppe); -2.22 (br s, 30 H, Fe-C₅Me₅); -3.39 (br s, 2 H). Anal. Calcd for C₈₆H₈₄F₁₂Fe₂P₆.acetone (crystallization solvent): C, 62.82; H, 5.34. Found: C, 62.45; H, 5.69.

[(η⁵-C₅Me₅)Ru(η⁶-*I*,4-Naphthalene) { (η⁵-C₅Me₅)Fe(η²-dppe)-μ-(C≡C)}₂][PF₆] (**4.14B**[PF₆]). (This reaction proceeds in two steps, the first being the complexation of the [(η⁵-Cp*)Ru⁺ arenophile onto the diiron vinylidene, **4.11**[PF₆]₂, to form heterotrinnuclear vinylidene, **4.13**[PF₆]₃ (see results and discussion section). This intermediate could not be separated from the remaining organoiron starting material, and was directly subjected to the second step: deprotonation. The resulting trinuclear acetylene was isolated in pure form and characterized.)

Step 1. Using a balance sensitive to 0.1 mg, the brown bis-vinylidene product, **4.11**[PF₆]₂, (0.5000 g, 0.2987 mmol) was weighed and placed in a Schlenk tube with 0.95 equiv of yellow [(η⁵-Cp*)Ru(CH₃CN)₃][PF₆] (0.1421 g, 0.2838 mmol) and dissolved in cold dichloromethane (0 °C) with stirring. The dark brown solution was allowed to warm to 12 °C over the course of 1 h at which point it was filtered over a celite plugged canula filter into an empty schlenk and allowed to vacuum dry at room temperature for 0.5 h. The crude residue was then taken up in dichloromethane at 0 °C and transferred into the original reaction flask through a canula. The solution was stirred for one hour after which time the reaction mixture had warmed to 12 °C. The solution was filtered through a celite-plugged canula filter into a clean schlenk flask and precipitated from an equal volume of diethyl ether. The tan filtrate was removed and the precipitation and filtration were repeated before the dark brown powder was dried under vacuum. The trinuclear vinylidene product, **4.13**[PF₆]₃, was thus formed in 82% yield. The ratio of product : starting material in the dry mixture was 8:1 as determined by ¹H NMR. **Step 2.** The mixture of vinylidenes formed above (0.388 g, 0.174 mmol of **4.13**[PF₆]₃) was combined with an excess (0.0635 g 0.566 mmol, 1.4 equiv with respect to the total number of vinyl protons) of *t*-BuOK in a schlenk tube along with MeOH (20 mL) and THF (10 mL). The mixture was allowed to react at RT in the absence of light for 2 hours, after which the solvents were evaporated and the residue extracted with dichloromethane. This mixture was then concentrated, partially precipitated twice from a minimum volume of pentane and washed three times with 10 mL of pentane. After vacuum drying, 0.215 g (0.106 mmol, 61%) of dark blue powder was obtained and found to be air stable for short periods. Red crystals were obtained by slow diffusion of pentane into a CH₂Cl₂ solution of the product. HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd for C₉₆H₉₉Fe₂P₄Ru (C⁺): 1589.44396; found, 1589.4439. FT-IR (Nujol, cm⁻¹): 2004 (s, ν(C≡C)). ¹H NMR (200 MHz, acetone-*d*₆): δ 8.03 (t, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 4H, *dppePh*); 7.80 (t, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 4H, *dppePh*); 7.65-7.28

(m, 28H, dppePh); 7.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, dppePh); 6.62 (s, 2H, Napht H-2,3); 6.23 (nonclassical q, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2H, Napht H-5,8); 5.72 (nonclassical q, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2H, Napht H-6,7); 2.67 (m, 4H, CH₂/dppe); 2.35 (m, 4H, CH₂/dppe); 1.67 (s, 15H, Ru-C₅Me₅); 1.52 (s, 30H, Fe-C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, acetone-*d*₆): δ 140.9 (t, $^2J_{\text{CP}} = 39.2$ Hz, FeC \equiv C); 135.4 – 127.3 (m, Ar); 130.8 (s, Napht C-2,3); 120.1 (s, FeC \equiv C); 98.6 (s, Napht C-1,4); 92.6 (s, Ru-C₅Me₅); 87.9 (s, Fe-C₅Me₅); 86.6 (s, Napht C-6,7); 84.3 (s, Napht C-5,8); 30.0 (m, CH₂/dppe); 9.79 (s, Fe-C₅Me₅); 9.09 (s, Ru-C₅Me₅). ³¹P NMR (81 MHz, acetone-*d*₆): δ 99.8 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 281$ Hz, dppe); -143.0 (h, $^2J_{\text{PF}} = 708$ Hz, PF₆). Anal. Calcd for C₉₆H₉₉F₆Fe₂P₅Ru: C, 66.48; H, 5.75. Found: C, 66.33; H, 6.10.

X-ray Crystal Structure Determinations. Single crystals suitable for X-ray crystallography of compounds **4.12**[PF₆]₂ and **4.14B**[PF₆] were obtained as described above, and were mounted with epoxy cement on the tip of a glass fiber. Crystal, data collection, and refinement parameters are given in Table 4.2.3. The two compounds were studied on a Kappa-CCD Enraf-Nonius FR590 diffractometer equipped with a bidimensional CCD detector employing graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The cell parameters were obtained with Denzo and Scalepack with 10 frames (psi rotation: 1° per frame).⁵⁰ The data collection provided reflections for the two compounds (Table 4.2.3).⁵¹ Subsequent data reduction with Denzo and Scalepack⁵⁰ gave the independent reflections (Table 4.2.3). The space groups were chosen based on the systematic absences in the diffraction data. The two structures were solved with SIR-97 which revealed the non-hydrogen atoms.⁵² After anisotropic refinement, the remaining atoms were found in Fourier difference maps. The complete structures were then refined with SHELXL97 by the full-matrix least-squares procedures on reflection intensities (F^2).⁵³ The absorption was not corrected. In all cases the non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement coefficients, and all hydrogen atoms were treated as idealized

contributions. Atomic scattering factors were taken from the literature.⁵⁴ ORTEP views of the compounds were generated with ORTEP-3 for windows.⁵⁵

Acknowledgments. Prof. M. Tilset (Oslo, Norway) is acknowledged for his help in acquiring elemental analyses, as is Dr O. Cador (Rennes) for having provided SQUID data. Thanks are also expressed to J.-Y. Thépot and F. Justaud (Rennes), A. Mari (Toulouse), and Dr.s P. Jehan and P. Guénot (CRMPO, Rennes) for skillful assistance in recording ESR, Mössbauer, and high resolution mass spectra, respectively. Financial support from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the University of Rennes 1, and the Ministère de l'Education Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MENESR, grant for J. S.-T.) are gratefully acknowledged.

References.

- ¹ Balzani, V.; Venturi, M.; Credi, A.; *Molecular Devices and Machines: A journey into the nanoworld*; Wiley VCH: New York, 2003.
- ² Creutz, C.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- ³ Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 247.
- ⁴ Hush, N. S. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135.
- ⁵ Le couplage de type Fermi qui divise une bande IR en un doublet. See for example, Silverstein, R. M.; Morill, T. C.; Bassler, G. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds* ; Wiley : New York, 1991.
- ⁶ (a) Rieger, P. H. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135-136*, 203. (b) Dong, T.-Y.; Hendrickson, D. N.; Peirpont, C. G.; Moore, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 963.
- ⁷ Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Springer: Berlin, 1978; Vol. 3.
- ⁸ (a) Argouarch, G.; Thominox, P.; Paul, F.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 209. (b) Guillaume, V.; Thominox, P.; Coat, F.; Mari, A.; Lapinte, C. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 75.
- ⁹ Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. Wiley VCH: New York, 2000.
- ¹⁰ (a) Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1. (b) Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273. (c) Brunschwig, B. S.; Sutin, N. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 233. (d) Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254.
- ¹¹ Lainé, P.; Marvaud, V.; Gourdon, A.; Launay, J.-P.; Argazzi, R.; Bignozzi, C.-A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 711.
- ¹² Ribou, A.-C.; Launay, J.-P.; Sachtleben, M.; Li, H.; Spangler, C. W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735.
- ¹³ Hradsky, A.; Bildstein, B.; Schuler, N.; Schottenburger, H.; Jaitner, P.; Ongania, K.-H.; Wurst, K.; Launay, J.-P. *Organometallics* **1997**, *16*, 392.
- ¹⁴ Patoux, C.; Launay, J.-P.; Beley, M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Collin, J.-P.; James, S.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3171.
- ¹⁵ Launay, J.-P. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
- ¹⁶ Xu, G.-L.; Crutchley, R. J.; DeRosa, M. C.; Pan, Q.-J.; Zhang, H.-X.; Wang, X.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13354.

-
- ¹⁷ Mosher, P. J.; Yap, G. P. A.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1189.
- ¹⁸ Frayssé, S.; Coudret, C.; Launay, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5880.
- ¹⁹ Le Narvor, N.; Lapinte, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 357.
- ²⁰ Le Narvor, N.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129.
- ²¹ Le Narvor, N.; Lapinte, C. *C. R. Acad. Sci., Série IIc* **1998**, *1*, 745.
- ²² (a) Coat, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 477. (b) Coat, F.; Paul, F.; Lapinte, C.; Toupet, L.; Costuas, K.; Halet, J.-F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 368.
- ²³ Le Narvor, N.; Lapinte, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 634.
- ²⁴ Paul, F.. Communication personnelle.
- ²⁵ Weyland, T.; Ledoux, I.; Brasselet, S.; Zyss, J.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 5235.
- ²⁶ de Montigny, F.; Argouarch, G.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Roisnel, T.; Toupet, L.; Lapinte, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 4558.
- ²⁷ Le Stang, S.; Paul, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 1035.
- ²⁸ Roue, S.; Le Stang, S.; Toupet, L.; Lapinte, C. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 353.
- ²⁹ Ibn Ghazala, S.; Paul, F.; Toupet, L.; Roisnel, T.; Hapiot, P.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2463.
- ³⁰ Medei, L.; Orian, L.; Semeikin, O. V.; Peterleitner, M. G.; Ustynyuk, N. A.; Santi, S.; Durante, C.; Ricci, A.; Lo Sterzo, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2582.
- ³¹ Brady, M.; Weng, W.; Zhou, Y.; Seyler, J. W.; Amoroso, A. J.; Arif, A. M.; Bohme, M.; Frenking, G.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
- ³² Jiao, H.; Costuas, K.; Gladysz, J. A.; Halet, J.-F.; Guillemot, M.; Toupet, L.; Paul, F.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9511.
- ³³ Paul, F.; Meyer, W. E.; Toupet, L.; Jiao, H.; Gladysz, J. A.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9405.
- ³⁴ Bruce, M. I.; Costuas, K.; Davin, T.; Ellis, B. G.; Halet, J.-F.; Lapinte, C.; Low, P. J.; Smith, M. E.; Skelton, B. W.; Toupet, L.; White, A. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3864.
- ³⁵ (a) Bruce, M. I.; Low, P. J.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Best, S. P.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1949. (b) Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3184. (c) Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Kelly, B. D.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3719.
- ³⁶ John, J. A.; Tour, J. M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15515.

-
- ³⁷ Roger, C. ; Hamon, P.; Toupet, L.; Rabaa, H.; Saillard, J.-Y.; Hamon, J.-R.; Lapinte, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 1045.
- ³⁸ Wheeler, D. E.; Hill, S. T.; Carey, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 157.
- ³⁹ Shaw-Taberlet, J. A.; Sinbandhit, S.; Roisnel, T.; Hamon, J.-R.; Lapinte, C. *Organometallics* **2006**, *25*, ASAP.
- ⁴⁰ Ege, S. N. *Organic Chemistry, Structure and Reactivity*; 4th Ed. Houghton Mifflin Co. Boston, 1999.
- ⁴¹ Hubig, S. M.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 831.
- ⁴² Varret, F.; Mariot, J.-P.; Hamon, J.-R.; Astruc, D. *Hyperfine Interact.* **1988**, *39*, 67.
- ⁴³ (a) Boinnard, D.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Savariault, J.-M.; Varret, F.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 271. (b) Varret, F. *International Conference on Mössbauer Effects Applications*; Varret, F. Ed., Indian Science Academy, New Delhi, 1982: Jaipur, India, 1981.
- ⁴⁴ Dong, T.-Y.; Schei, C.-C.; Hwang, M. Y.; Lee, T.-Y.; Yeh, S.-K.; Wen, Y.-S. *Organometallics* **1992**, *11*, 573.
- ⁴⁵ Krygowski, T. M.; Cyranski, M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10255.
- ⁴⁶ De Montigny, F. Ph. D. Dissertation, Université de Rennes 1, **2004**.
- ⁴⁷ Randic, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.
- ⁴⁸ Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- ⁴⁹ (a) Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698. (b) Mbaye, M. D.; Demerseman, B.; Renaud, J.-L.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 835.
- ⁵⁰ Otwinowski, Z.; Minor, W. Processing of X-ray Diffraction Data Collected In Oscillation Mode. In *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A; Carter, C. W., Sweet, R. M. Eds.; Academic Press: London, 1997, p. 307.
- ⁵¹ Nonius *KappaCCD Software*; Nonius B. V., Delft, The Netherlands, 1999.
- ⁵² Altomare, M. C.; Burla, M.; Camalli, G.; Cascarano, C.; Giacovazzo, A.; Guagliardi, A. G. G.; Moliterni, G.; Polidori, R.; Spagna, R. Sir97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 74.
- ⁵³ Sheldrick, G. M. *SHELX97. Program for the Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

⁵⁴ *International Tables for X-ray Crystallography*; Wilson, A. J. C. Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C.

⁵⁵ Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Conclusion Générale.

Dans ce mémoire, nous avons décrit les synthèses et les caractérisations d'alcynes vrais disilylés et de complexes mono-, bi- et trinucéaires à base des greffons organofer $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe}]$ et organoruthénium $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{dppe} = 1,2\text{-bis(diphénylphosphino)éthane}$). L'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés des complexes hétérobimétalliques du type $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C-C-}\{(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]_n$ ($n = 1, 2$; arène = phényle, 1-naphthyle) constituent le point fort de ces travaux.

Dans le cadre d'un P.A.I. Amadeus (en collaboration avec l'équipe du Prof. H. Stüger à l'Université Technique de Graz), ayant pour objectif l'élaboration de fils moléculaires hybrides carbone – silicium – métaux de transition, nous avons synthétisé et caractérisé une famille de composés 1-éthynyl-2-phényltétraméthylidisilanes $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X}$ ($\text{X} = \text{NMe}_2$ **1.1**, Me **1.2**, H **1.3**, Br **1.4**, CF_3 **1.5**). Ces synthons disilylés sont accessibles par une double réaction de Grignard à partir de $\text{ClSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, de $p\text{-BrMgC}_6\text{H}_4\text{X}$ et de $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$. L'analyse radiocristallographique du dérivé **1.1** montre une quasi-planéité de l'entité $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ et une orientation *gauche* inusuelle des fragments phényle et acétylénique par rapport à la liaison silicium-silicium. Des études théoriques (B3LYP/6-31+G**) sur la structure en phase gazeuse des composés **1.1** et **1.3** montrent la présence de deux minima pour les isomères rotationnels *gauche* et *trans*. Ceux-ci sont très proches en énergie et la barrière de rotation est seulement de 3-5 kJ/mol. L'orientation *gauche* observée dans la structure de **1.1** peut donc être attribuée à un effet d'empilement. De plus, les valeurs mesurées des angles et distances interatomiques suggèrent de l'hyperconjugaison. Cette proposition est confortée par les données UV expérimentales et calculées (TD-DFT B3LYP/TZVP), de tous les 1-éthynyl-2-phényltétraméthylidisilanes préparés, qui établissent la présence d'une forte interaction électronique entre les extrémités conjuguées et la liaison Si-Si.

Parallèlement, nous avons synthétisés et caractérisés une nouvelle famille de complexes sandwichs $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-arène})][\text{PF}_6]$, Pouvant servir de briques élémentaires pour l'élaboration d'architectures moléculaires complexes, pour lesquels l'arène est un noyau benzénique (**2.1** $[\text{PF}_6]$, **2.2** $[\text{PF}_6]$) et naphthalénique substitué en positions 1 (**2.4** $[\text{PF}_6]$) et 1,4 (**2.3** $[\text{PF}_6]$) par le triméthylsilyléthynyl $\text{Me}_3\text{Si-C-C-}$. Nous avons montré que la régiosélectivité de la réaction de complexation des ligands naphthalène mono- et disubstitués était très sensible à de faibles variations de température. Toutefois, les deux régio-isomères **2.3A** $[\text{PF}_6]$ (complexation du fragment $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ sur le noyau disubstitué) et **2.3B** $[\text{PF}_6]$ (complexation de ce même greffon sur le noyau libre) ont été isolés purs. L'haptotropomère **2.3A** $[\text{PF}_6]$ peut être quantitativement isomérisé en son homologue **2.3B** $[\text{PF}_6]$ dans l'acétone. En outre, les données spectroscopiques indiquent que, selon son site de complexation, l'arénophile $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}^+$ agit comme un interrupteur moléculaire. Complexé sur le noyau disubstitué, il coupe l'interaction électronique entre les deux extrémités au travers du système π . Au contraire, lorsqu'il est coordonné au noyau libre, la communication électronique est rétablie.

La complexation régiosélective des dérivés acétylures du fer(II), $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-Ar}$ par réaction avec $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]$ conduit à la formation des composés hétérobinucléaires $[(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\{(\eta^6\text{-Ar})\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]$ (Ar = phényle, 1-naphthyle). Dans le cas où Ar = 1-naphthyle, les deux régio-isomères **3.6A** $[\text{PF}_6]$ (l'arénophile est coordonné au noyau substitué) et **3.6B** $[\text{PF}_6]$ ($[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]^+$ est lié au noyau libre) ont été isolés purs et leurs structures établies par une analyse radiocristallographique. Nous avons mis en évidence, à l'aide des techniques spectroscopiques usuelles, l'influence stéréo-électronique du greffon cationique électro-attracteur sur les propriétés électroniques du fragment organo-fer riche en électron, en fonction de son site de coordination. Finalement, nous avons démontré qu'un glissement de l'arénophile $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]^+$ du noyau libre vers le noyau substitué du naphthalène était initié lorsqu'un cycle d'oxydation-réduction mono-électronique était appliqué au composé **3.6B** $[\text{PF}_6]$. Le faible taux de migration observé est très

probablement dû aux importantes contraintes stérique récentes dans les deux haptotropomères. Cependant, cette première démonstration d'un réarrangement haptotropique induit par processus redox valide notre approche vers les composants moléculaires.

Le complexe homobinucléaire $\{(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C}\equiv\text{C-}\}_2(1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6)$ (**4.12**) a été préparé en deux étapes par activation d'alcynes vrais à partir de $(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{FeCl}$ et du 1,4-diéthynylnaphthalène *via* le dérivé bis-vinylidène $[\{(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe=C=CH-}\}_2(1,4\text{-C}_{10}\text{H}_6)][\text{X}]_2$ (**4.11**; $\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$). L'oxydation de **4.12** avec 1 et 2 équivalents de sel de ferricinium hexafluorophosphate conduit à la formation respective du complexe à valence mixte Fe(II)-Fe(III), **4.12[PF₆]**, et du dérivé dioxydé Fe(III)-Fe(III), **4.12[PF₆]₂**, isolés avec de bons rendements. Les données spectroscopiques et structurales, obtenues pour cette série de complexes **4.12[PF₆]_n** ($n = 0, 1, 2$), stables sous les trois degrés d'oxydation, ont montré qu'il existait une bonne communication électronique et magnétique entre les centres métalliques au travers de l'espaceur 1,4-diéthynylnaphthalène. De plus, les propriétés de ces composés sont intermédiaires entre celles des dérivés analogues du 1,4-phényle et 9,10-anthracényle, préalablement préparés au laboratoire. Notons que le couplage électronique (2043 cm^{-1}) déterminé pour le complexe à valence mixte Fe(II)-Fe(III), **4.12[PF₆]**, à l'aide des spectres dans le proche infrarouge et plus proche de celui déterminé pour le dérivé du 9,10-anthracényle (2180 cm^{-1}) que de celui mesuré pour le dérivé du 1,4-phényle (1700 cm^{-1}). Par contre, le couplage magnétique ($2J = -526\text{ cm}^{-1}$) du complexe dioxydé Fe(III)-Fe(III), **4.12[PF₆]₂**, déterminé par magnétométrie SQUID est plus proche de celui trouvé pour le composé du 1,4-phényle (-400 cm^{-1}) que de celui trouvé pour le dérivé du 9,10-anthracényle ($< -1200\text{ cm}^{-1}$). Enfin, nous avons synthétisé le complexe trinuécléaire $[\{(\eta^2\text{-dppe})(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Fe-C-C-}\}_2\{(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp}^*)\}][\text{PF}_6]$ (**4.14B[PF₆]**) dans son état réduit Fe(II)-Fe(II)-Ru(II). La caractérisation spectroscopique, analytique et structurale indique que la réaction de complexation est régiosélective et que le greffon $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}]^+$ est lié au noyau libre de l'espaceur 1,4-diéthynylnaphthalène. Tout réarrangement haptotropique $\eta^6:\eta^6$ de l'arénophile

est inhibé par les contraintes stériques lors de sa génération par déprotonation de son précurseur bis-vinylidène tricationique **4.13B**[PF₆]₃.

Les perspectives à ce travail sont variées :

- dans un premier temps, il sera nécessaire de réaliser les oxydations du composé trinuécléaire **4.14B**[PF₆] afin d'isoler et de caractériser cette famille de composés dans les trois degrés d'oxydation [Fe(II)-Fe(II)-Ru(II), Fe(II)-Fe(III)-Ru(II) et Fe(III)-Fe(III)-Ru(II)]. La détermination du couplage électronique pour le composé à valence mixte [Fe(II)-Fe(III)-Ru(II)] et du couplage magnétique pour le dérivé dioxydé [Fe(III)-Fe(III)-Ru(II)] permettront d'étudier l'influence du greffon électro-attracteur [(η⁵-Cp*)Ru]⁺ sur l'interaction entre les deux terminaisons organo-fers.
- le développement d'un système capable d'effectuer quantitativement un réarrangement haptotrope induit par processus redox ainsi que l'étude de son mécanisme dans les composés binuécléaires de type **3.6**[PF₆] va nécessiter l'utilisation d'un arénophile stériquement moins encombré que [(η⁵-Cp*)Ru]⁺. L'emploi du greffon [(η⁵-C₅H₅)Ru]⁺ qui possède des propriétés proches de celles de son homologue perméthylé pourrait être un choix judicieux.
- les synthons 1-éthynyl-2-phényltétraméthylsilanes serviront à la synthèse de composés possédant une unité Si-Si insérée dans un chaînon carboné lié au greffon organométallique [(η²-dppe)(η⁵-Cp*)Fe] afin de préparer des fils moléculaires hybrides carbone-silicium-métal de transition. La synthèse des premiers fils moléculaires de ce type est actuellement en cours au laboratoire.